













Geschichte der Chemie.

Vierter Theil.







Justus Liebig

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Vierter Theil.

Mit dem Bildnisse Liebig's.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1847.



Vorwort zum vierten Theile.

Ich lege hier dem wissenschaftlichen Publikum den Schluß einer Arbeit vor, welche mich während einer Reihe von Jahren beschäftigt hat. Ich habe meine seit längerer Zeit gesammelten Vorarbeiten dem Plane gemäß zu vervollständigen und zusammenzustellen gesucht, den ich in der Vorrede zu dem I. Theile vor drei Jahren darlegte. Mit welchen Mängeln meine Ausführung dieses Plans behaftet ist, sehe ich deutlich genug ein, und je länger ich an dieser Geschichte beschäftigt war, um so competenter glaube ich geworden zu sein, meine Arbeit zu beurtheilen, und um so unvollkommener erscheint sie mir.

Ich habe bereits am angeführten Orte ausgesprochen, daß ich bei der Abfassung dieser Geschichte mich nicht ausschließlich auf die Quellen stützen konnte, sondern alle anderen Hülfsmittel, die mir zu Gebote standen, mit benutzen mußte. Die Angaben, welche ich den letzteren entlehnte, habe ich geprüft, so weit es die mir zugänglichen litterarischen Hülfsmittel erlaubten. Sowohl in dieser Beziehung, was die Benutzung schon früher gemachter historischer Angaben betrifft, als in Rücksicht auf meine selbstständigen Untersuchungen und die große Zahl von historischen Thatsachen, die sich mir daraus neu ergaben, glaube ich den Vorwurf nicht fürchten zu dürfen, eine lediglich compilatorische Arbeit geliefert zu haben

Es war mir nicht vergönnt, eine so große Zahl von chemischen Schriften einsehen und durchgehen zu können, wie sie z. B. ein früherer Geschichtschreiber der Chemie, J. F. Gmelin in seinem klassischen Werke, anführt. Ich glaube dafür etwas geleistet zu haben, was keiner der Früheren, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, in gleichem Grade gesucht hat: genaueres Eindringen in die Ansichten der vorzüglichsten Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter. Es ist dieses eine Arbeit, die nicht weniger mühsam ist, als das Durchblättern sehr vieler Schriften, aber ich halte sie für nutzbringender, da ein tiefer eingreifendes Studium weniger ausgezeichneten Chemiker einer bestimmten Zeit mehr Aufschluß über den Stand der Wissenschaft zu derselben giebt, als das mehr oberflächliche Durchgehen vieler Schriften aus jener Zeit. Es beruht auf dieser genaueren Bekanntschaft mit einzelnen ausgezeichneteren Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter, daß einzelne Namen in dem Verlauf des Werkes so oft angeführt werden, und in dem Namenregister Reihen von Seitenzahlen, wo ihrer erwähnt wird, hinter sich stehen haben, nach deren Ausdehnung man nicht die Größe ihrer Verdienste, im Vergleich zu anderen weniger oft angeführten, unbedingt ermessen darf.

Daß hinsichtlich der Anordnung des Materials ein systematisches Princip, wie es in einem Lehrbuche wohl durchgeführt werden kann, nicht einzuhalten war, daß z. B. die Salze manchmal bei der Geschichte der Säure, manchmal bei der der Basis abgehandelt werden, und Aehnliches, bedarf wohl keiner Entschuldigung. Ich habe jeden einzelnen Gegenstand an dem Orte besprochen, wo er mir, aus dem historischen Gesichtspunkte betrachtet, hinzugehören schien, nicht aber da, wo er nach einer dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden Classification hinzustellen wäre.

In Beziehung auf die Vollständigkeit der Geschichte der Chemie bleibt noch viel zu thun übrig. Von manchem Gegenstande, der in den

vorhergehenden Theilen schon Platz fand, könnte ich die Geschichte jetzt vollständiger darlegen; doch darf ich am Schlusse dieses Theils nur wenige Zusätze geben, da sich diese nicht wohl in den Zusammenhang der Darstellung einflechten lassen. — Die Besorgniß, durch vollständigere Anführung der Litteratur zu weitläufig zu werden, ließ mich besonders bei der Geschichte der neueren Zeit davon abstehen, namentlich was die Zeitschriftenlitteratur betrifft, die sich ohnehin in L. Gmelin's Handbuch, der unentbehrlichen und erschöpfendsten Geschichte der chemischen Leistungen und der Litteratur der neueren Zeit, vollständig findet. — Bei der Anführung älterer Schriften habe ich im Allgemeinen als Zeit ihres Erscheinens die der ersten Ausgabe genannt, wenn nicht Grund vorhanden war, das Jahr einer späteren Ausgabe bestimmter anzugeben. Kann man gleich sehr irren, wenn man die Kenntnisse Einzelner nach Ausgaben ihrer Schriften ermessen will, die erst nach dem Tode derselben von Anderen, dem veränderten Zustande der Wissenschaft gemäß, besorgt wurden, so kann doch andrerseits kein erheblicher Irrthum daraus hervorgehen, daß ich z. B. als Datum von N. Lemery's Cours de chymie im Allgemeinen 1675 setzte, während ich die Ausgabe von 1681 benutzte, als Datum von Libavius' Alchymia 1595, während ich die Ausgabe von 1606 gebrauchte, als Datum von Becher's Physica subterranea 1669 und von Stahl's Specimen Becherianum 1702, während ich den Abdruck dieser Schriften von 1738 vor mir hatte, u. a.

Am unvollständigsten mußte ich die Geschichte der organischen Verbindungen behandeln. Die heutige organische Chemie ist so neu, die Ansichten in derselben so entgegenstehend, daß eine vollständigere Darstellung aus dem historischen Gesichtspunkte mir nicht gelang; ist man doch schon bei der Nomenclatur oft gezwungen, den historischen Standpunkt wenigstens äußerlich zu verlassen, und als einer bestimmten Schule angehörig zu erscheinen. Es schien mir angemessen, von den organischen Verbindungen nur die hier abzuhandeln, in Be-

ziehung auf welche schon aus früherer Zeit Angaben vorliegen; die Geschichte dieser Verbindungen mußte ich dann aber auch bis in unsere Zeit verfolgen, um die Darstellung nicht noch ungeschlossener und unvollständiger werden zu lassen.

Bei allen Mängeln, welche dieser Geschichte der Chemie noch anhaften, scheint mir doch dadurch etwas gegeben zu sein, was spätere historische Arbeiten vollkommner werden lassen kann. Wenigstens habe ich keine Mühe gescheut, für die allgemeine Geschichte der Chemie und für die Geschichte der einzelnen dahin gehörigen Gegenstände einen Grund zu legen, welcher gestattet, daß jede einzelne historische Notiz, jeder noch so kleine Beitrag zur Geschichte der Chemie etwas vorfindet, um sich, berichtigend oder vervollständigend, anschließen zu können.

Gießen, im August 1846.

Hermann Kopp.

Inhaltsübersicht des vierten Theils.

Geschichte der Alkalien, Erden und Metalle.

Beiträge zur Geschichte der organischen Chemie.

Register.

G e s ch i ch t e

der

Alkalien, Erden und Metalle.



Geschichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigsten Angaben darüber mitgetheilt, welche Ansichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen ist jetzt noch, wie sich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und seiner wichtigsten Verbindungen, sofern darüber nicht schon in dem Vorhergehenden gehandelt wurde, ausbildete.

Kali.
Kohlens. Kali.

Die Erkenntniß des Kaliums und seiner Verbindungen leitete sich aus den Versuchen über das kohlensaure Kali ab; über die frühesten Wahrnehmungen hinsichtlich des letzteren haben wir hier zuerst zu berichten.

Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Bei den Israeliten scheint die Asche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu sein, ohne daß indeß die Kenntniß einer besonderen, in der Auflösung der Asche mit Wasser enthaltenen, Substanz für jene Zeit bestimmt nachgewiesen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottasche findet sich zuerst bei den Griechen ausgesprochen. Aristoteles, wo er in seinen meteorologischen Schriften die verschiedenen Arten von Wassern bespricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ᾽ἕτερον γίνεται καὶ ἐν ᾽Ομβρικοῖς· ἔστι γάρ τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τούτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφέψουσιν ὅταν δὲ λίπωσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἁλῶν γίνεται πλῆθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es ist ein Ort, wo Rohr und Binsen wachsen.

1*

Kohlens. Kali. Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Diese verbrennen sie, werfen die Asche in Wasser, und kochen ein, bis sie noch etwas von dem Wasser zurückgelassen haben, dieses erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzasche auszulaugende Substanz nur als Auflösung in Wasser beschrieben; er erwähnt nicht ihrer Darstellung in fester Gestalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden sich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀγρίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας· πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν. — — Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονίαι, μάλιστα δὲ ἡ δρυΐνη.* (Es entsteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Asche; man muß sie aber stark und lange benetzen. — — Die gleichen Eigenschaften haben auch die übrigen Laugen, besonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides später das *νίτρον* (siehe unten die Geschichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen diesem verwandten Stoffen übergeht, spricht er auch von der Asche des Weinstockes, und daß auch aus dieser eine Lauge gemacht werde. Eben daselbst erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinsteins erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τρὺξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρύγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· ἐι δὲ μὴ, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς. — — Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρουν τοῦ χρώματος· καὶ τό προσενεχθεῖσαν τῇ γλώσσῃ, οἱονεὶ φλέγειν αὐτήν. — — Χρηστέον δὲ τῇ τρύγι προσφάτῳ οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται· ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγγους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinstein ist besonders von altem italischen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er ist zu verbrennen, wenn er vorher sorgfältig getrocknet ist. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung ist, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht sie gleichsam brenne. — — Zu gebrauchen aber ist der Weinstein frisch, denn schnell verdunstet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren ist.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlensauren Kali; das aus Weinstein bereitete wird mit dem aus Asche erhaltenen nicht als iden=

tisch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber schlecht bezeichnet.

Kohlens. Kali. Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabilischen Laugensalzes, wie sie Aristoteles mittheilt, findet sich bei den römischen Schriftstellern beschrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkalischer Substanzen, und die Pottasche wurde davon nicht unterschieden; diese letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargestellt, während früher sie statt Soda verkauft worden war; Plinius selbst hielt die Bereitung der Pottasche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künstlicher Soda; die erstere zeichnete sich durch ihre schmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον so viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzasche einen ähnlichen Stoff einschließt wie die Asche des Weinsteins, daß beide der Soda ähnlich sind. Von dem gebrannten (sehr unreinen) Weinstein sagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, easdemque vires. Und von der Eichenholzasche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkalischen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade so, wie die Asche selbst. *Κονία* heißt Asche und Lauge; lixivium kommt von lix, Asche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; Columella versteht aber unter dem ersteren schon das mit Asche behandelte und durchgeseihte Wasser, die eigentliche Lauge.

Das vegetabilische Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunst angewandt, außerdem noch besonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerschaften, welche an dem Rheine wohnten, aus Mangel an Salz sich der Holzasche als Zuthat zu den Speisen bedienten. Dieser Zustand findet sich noch jetzt bei einigen wilden Volksstämmen in Brasilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius statt des Kochsalzes eine unreine Pottasche anwenden.

Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Den arabischen Chemikern war die Bereitung des vegetabilischen Alkali's aus Weinstein und aus Holzasche gleichfalls bekannt. Geber giebt in seiner Schrift de investigatione magisterii die Vorschrift: Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

et congelato: et est praeparatum. Ebenso verfuhren die abendländischen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt. Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu waschen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen, nicht glasirten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverberir- oder Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen, durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzudampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren, bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt, statt dessen Weinhefen und Rebenholz anzuwenden, welches nur nach der Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebe. Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegetabile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig angesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Körper glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe (virtutem et acetositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit). Diese Ansicht erhielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von vegetabilischem Alkali verschieden seien; Basilius Valentinus erkennt z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem einzelnen auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des Saltzes wird gefunden. Das erste Saltz steckt im Rebenholz; so das zu Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Saltz ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Saltz. Das andere Saltz wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird; darnach zeuch ihm sein Saltz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es genugsam clarificirt worden. Das dritte Saltz ist dieses, da der Wein destillirt wird, so läßt er Feces dahinten; die zu Pulver gebrannt, so kann man mit warmem Wasser auch sein Saltz ausziehen. Und hat gleichwohl ein jedes Saltz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

aber stehen sie in einer Concordanz, denn sie kommen alle aus einer Wurtzel.«

Uebrigens bemerkte man schon früh, daß die verschiedenen Theile eines Gewächses ungleich viel Asche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als frisches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert schrieb zur Bereitung der Aetzlauge vor, Asche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darstellung des Aetzkali's). Palissy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, sagt in seinem Traité des sels divers et du sel commun ausdrücklich, daß die Rinde an alkalischem Salz reicher sei, als das innere Holz, und Kunkel drückt sich in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) ganz bestimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verwesetes Kraut verbrannt wird, so giebt solches mehr Alkali, als fünf Pfund frisch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker diese Wahrheiten nicht erkannten, sondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Wasser) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer schlossen, haben wir in der Geschichte der Ansichten über die Entstehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) gesehen.

Die Bereitung des vegetabilischen Alkali's durch Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter findet sich schon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in seiner Alchymia (1595) unter mehreren Vorschriften, den Liquorem tartari zu bereiten, auch folgende: Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant. Dann soll man die Mischung anfeuchten und zerfließen lassen; liquor effluit, qui sane compositus est. — Die Darstellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beschreibt die Operation in dem zweiten Theil seiner Furni novi philosophici (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen destilliret, so verbrennet sich der Egyptische Sonnenvogel. Seine verbrannte Asche ist aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die so erhaltene Substanz nitrum fixum, und ob er gleich sie dem Weinsteinsalz verglich, schrieb er ihr doch eine Menge besonderer und wunderbarer Eigenschaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren seiner Schriften deutlich ausgesprochene Ansicht, daß zwischen dem Nitrum fixum, dem Weinsteinsalz, der gewöhnlichen Pottasche und dem aus Kräuter- und

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfinde. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmakopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen Salia Tacheniana. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinsteinsalz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben Tartarus vitriolatus, möge man nun Weinsteinsalz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlensaurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das sal tartari (kohlensaures Kali aus Weinstein), das sal vegetabile oder die cineres clavellati (die eigentliche Pottasche), das nitrum fixum oder alcalisatum (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch alcali extemporaneum benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks alcali fixum zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das Natron als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das Natron als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht lediglich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Klaproth 1797, welcher es damals in dem Leucit, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

Vorkommen.

auf eine Anwesenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten schließen lassen können, vergl. bei Alaun; hinsichtlich der späteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Doppelt kohlensaures Kali.

Das zweifach kohlensaure Kali stellte zuerst Fr. A. Cartheuser dar; er beschrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugensalz in krystallinische Form zu bringen; wenn man kohlensaures Ammoniak darüber abdestillire, gebe der noch wässerige Rückstand Krystalle. Diese waren das zweifach kohlensaure Kali, dessen wahre Natur Cartheuser indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Constitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß sich eine Basis in mehreren Verhältnissen mit einer Säure verbinden kann, stellte Cavendish das zweifach kohlensaure Kali durch Sättigen einer Auflösung von Pottasche mit Kohlensäure dar; diese Methode der Darstellung wurde bekannter, als Bergman 1774 sie nochmals beschrieb. Berthollet, welcher sich mit der Untersuchung des zweifach kohlensauren Kali's beschäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlensaures Kali gab, kam auf Cartheuser's Methode zurück, welche er zu verbessern glaubte, indem er den Rückstand von der Destillation der Pottasche mit mildem flüchtigen Laugensalz zur Trockne abzudampfen, wieder aufzulösen und krystallisiren zu lassen vorschrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlensauren Kali's fand auch die Erscheinung Erklärung, auf welche schon Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) aufmerksam gemacht hatte: daß Essigsäure, allmälig zu kohlensaurem Kali gegossen, erst dann Brausen hervorbringt, wenn schon beträchtlich viel von der Säure zugesetzt worden ist.

Kali.

Es wurde schon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger besprochen, als in welchem Verhältniß zu einander stehend man lange die kohlensauren und die ätzenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geschichte des kaustischen Kali's specielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

In den älteren Schriftstellern werden keine bestimmte Vorschriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzasche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ätzender gemacht werde; doch wurde ein solches Verfahren wahrscheinlich angewandt, da seine Ausführung sich in Beziehung auf die Aetzendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweisen läßt, und zudem von

Kali. Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Asche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechischer Arzt, den Beinamen von seinem Vaterlande, der Insel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts sieben Bücher über Arzneiwissenschaft schrieb) drückt sich bestimmter aus: *Κονία, τό οἶον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προςλάβοι καὶ τιτάνου ἡ τέφρα, καυστικὴν ἐργάζεται τὴν κονίαν.* (Lauge, so wird das Waschwasser von der Asche genannt. Wenn aber die Asche von dem Kalk an sich gezogen hat, so giebt sie kaustische Lauge.) Bei den Arabern finden sich indeß zuerst ausführliche Vorschriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ätzend machen soll. In seiner Schrift de investigatione magisterii sagt Geber: Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feste Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum. In dieser Weise bereiteten auch die abendländischen Chemiker das Aetzkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Asche Aetzkalk zusetzten, wofür sich schon bei Albertus Magnus eine Vorschrift findet. Diese giebt er in seiner Schrift compositum de compositis wie folgt: Recipe cineres quercus putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali. Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeist das Weinsteinsalz nach vorgängiger Behandlung mit Aetzkalk auflöst; wenigstens kann ich folgender Stelle aus seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird gestärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälschten Weingeist, welcher öfter von neuem darauf gegossen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, sammt seinem Zuschlage, welcher doch todt und für sich nichts halten muß, so bekommst du einen sehr höllischen Geist, dahinter viel Kunst verborgen und begraben liegt«. Auf die Unlöslichkeit

des kohlensauren Kali's in Weingeist gründete Berthollet 1783 die Darstellung des reineren Aetzkali's, der sogenannten Potasse à l'alcool.

Kali.

Daß sich salpetersaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerst van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ätzende Kali Krystallgestalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; seine Krystallisation beobachtete zuerst Berthollet (1783), zunächst nach ihm beschrieb sie Lowitz (1796). Daß diese Krystalle Wasser enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrthümlich, das im glühenden Fluß geschmolzene Kali sei wasserfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darstellung des wasserfreien Oxyds veranlaßt wurde, wo man denn den Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's genauer bestimmte. Es ist hier der Ort, das Nähere über die Metallisirung des Kali's anzugeben.

Kalium.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Ansichten über die Constitution des Kali's waren; wir sahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoisier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloxyde sein, später hintangesetzt wurde, und wie man dafür die gewagtesten Behauptungen über einen Gehalt der ersteren an Stickstoff oder Wasserstoff aufstellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydirung der Alkalien möglich wäre, und besonders trug dazu bei, daß Ruprecht's und Tondy's Versuche über die Metallisirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) sich zuletzt als ganz falsch erwiesen hatten; nicht weiter verfolgt wurde Lampadius' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in schmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräusch und eine Lichtentwicklung entstehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiederzurückgehen derselben in ihren vorigen Zustand statthabe. — Erst durch Humphry Davy wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Constitution dieser Körper außer Zweifel gesetzt.

Entdeckung.

In der berühmten Vorlesung, welche H. Davy über die chemischen Wirkungen der Elektricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, sprach er bereits aus, daß

Kalium. Entdeckung.

die ungemeine Kraft der galvanischen Elektricität, als Zersetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müsse, und daß man dadurch Substanzen in ihre weiteren Bestandtheile zerlegen könne, welche sich für die gewöhnlichen chemischen Mittel als unzerlegbar zeigen. Diesen Ansichten gemäß stellte er im Laufe des Jahres 1807 Versuche an über die Einwirkung der galvanischen Elektricität auf die Alkalien, und die erste Mittheilung über seine Resultate machte er in zwei Vorlesungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy versuchte zuerst, die Alkalien in der Weise zu zersetzen, daß er auf ihre gesättigten Auflösungen in Wasser die galvanische Elektricität einwirken ließ. Unter diesen Umständen wurde indeß nur das Wasser zersetzt. Er brachte hierauf in glühendem Flusse schmelzendes Kali in den Kreis der galvanischen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geschmolzene Kali berührte, eine starke Verbrennungserscheinung dauernd statthatte, gleichsam als ob hier eine sehr verbrennliche Substanz fortwährend aus dem Kali ausgeschieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geschmolzenes Aetzkali enthalte keine fremdartige Substanz, namentlich kein Wasser; in dieser Meinung schloß Davy, die verbrennliche Substanz, welche sich in dem letzten Versuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herstammen. Er suchte nun diese verbrennliche Substanz zu isoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes festes Aetzkali zeigte sich als Nichtleiter der Elektricität, und wenn er geschmolzenes anwandte, so verbrannte die gesuchte Substanz gleich bei ihrer Abscheidung. Endlich versuchte er schwach befeuchtetes Aetzkali anzuwenden, und darauf die Elektricität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zersetzungsmittel einwirken zu lassen, und nun nahm er an dem negativen Polardraht das Entstehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Resultate gab ihm Aetznatron unter denselben Umständen. Mit den so erhaltenen Alkalimetallen stellte Davy seine ersten Versuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Bereitung dieser Substanzen vollständiger mitgetheilt haben; als das beste Mittel, dieselben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphtha (Steinöl).

Die Resultate, welche Davy in den genannten zwei Vorlesungen

Kalium. Entdeckung.

(November 1807) mittheilte, wurden erst in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wissenschaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutschland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen sei, aus den fixen Alkalien metallische Körper auf galvanischem Wege darzustellen. Die bisher stets mißlungenen Versuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines sehr sicheren Forschers gaben diesem Gegenstande ein ungemeines Interesse, aus unseren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwissenschaftlichen wie die politischen Zeitungen sammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforscher des Continents beeilten sich, Davy's Versuche zu wiederholen. In Deutschland geschah dies zuerst durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Tihavsky und Bremser zu Wien im Januar 1808, zu derselben Zeit durch Gay-Lussac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere sich anreiheten. Alle diese bestätigten, daß unter der Einwirkung starker galvalnischer Apparate aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen entstehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf diesem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forschen, auf andere Weise, als durch die galvanische Elektricität, sie zu gewinnen. Gay-Lussac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinstitut an, daß es ihnen gelungen sei, die Alkalimetalle durch rein chemische Mittel darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Aetzkali's mittelst Eisens. Eine genauere Beschreibung ihres Verfahrens veröffentlichten sie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwischenzeit von vielen Chemikern Versuche angestellt, die indeß keine befriedigenden Resultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelst anderer Substanzen, als durch Eisen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen suchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Lussac und Thénard bei ihren ersten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine schwarze Masse erhalte, welche, in Wasser geworfen, sich entzünde, und auch später noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Curaudau schon im April 1808 dem Nationalinstitut zu Paris mit, daß aus einer Mischung von kohlensaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in starker Hitze sich

Kalium. Entdeckung.

Alkalimetall entwickle. Seine Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt gefunden, doch zeigte sein Verfahren sich wenig ergiebig. Curaudau erhitzte das Gemenge in eisernen Röhren, und ließ das sich entwickelnde Alkalimetall an eisernen Stäben, die er in die Röhren brachte, sich condensiren. Trommsdorff und Bucholz wandten eiserne Retorten an, erhitzten darin das ätzende Alkali mit Kohle und Eisen, und sammelten das sich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbesserungen, welche später noch an der Darstellung der Alkalimetalle angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkalischem Flusse reducirt, sich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb sie, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickeln, entdeckte Vauquelin 1818. Doch hatte schon C. J. Geoffroy 1736 bei dem aus Spießglaskalk und schwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrausen in Wasser bemerkt, und daß auf diese Art ein wahrer Pyrophor dargestellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von Davy's Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrschte größere Unsicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob diese Substanzen als desoxygenirte oder als hydrogenirte Alkalien zu betrachten seien.

Ansichten über seine Constitution.

In seinen ersten Vorlesungen (November 1807) über die Zersetzung der Alkalien stellte Davy schon die Ansicht auf, daß die ätzenden Alkalien die Oxyde darstellbarer Metalle seien. (Dieser Ansicht gemäß schlug Davy schon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen Potassium und Sodium vor; Gilbert gab diese im Deutschen durch Kalium und Natronium wieder; statt des letzteren Wortes bediente sich zuerst Berzelius 1811 der kürzeren Bezeichnung Natrium.) Er gründete diese Ansicht darauf, daß ätzendes Alkali, wenn es nur so viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig sei, um es die Elektricität leitend zu machen, in dem Strome der galvanischen Säule geradezu in Metall und Sauerstoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerstoff unter Absorption dieses letzteren, und ohne etwas abzuscheiden, sich in ätzendes Alkali verwandle. Metallische Eigenschaften zeigen die Substanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenschaften der Metalle von Kali und Natron bestimmte

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkügelchens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkügelchens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkügelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2).

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Oxyde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hierfür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ätzenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Elektricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arcet's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ätzenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay-Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei; so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay-Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trocknem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall behandle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay-Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aetzkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme,

mit welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden solle. Im December 1808 machte Davy weitere Versuche über die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Lussac und Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlußfolgerungen widerlegen sollten; er gab hier die genauere Beschreibung der olivengrünen Substanz, welche Gay-Lussac und Thénard entdeckt hatten (des Amidkaliums) und des Rückstandes, welcher beim Glühen derselben bei abgehaltener Luft bleibt (des Stickstoffkaliums). Von dem letzteren schloß er, er enthalte Kalium, Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff, und die Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen desselben mit Wasser stattfinde, gehe durch Zerlegung des Wassers vor sich; nicht aber enthalte er noch unzersetztes Ammoniak, welches durch das zukommende Wasser nur frei werde.

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

Diese Verschiedenheit in der Ansicht über die Constitution der Alkalimetalle zwischen Gay-Lussac und Thénard einerseits und Davy andererseits dauerte während des Jahres 1809 fort; sie trug sich auf eine Menge anderer Ansichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was das Statthaben bestimmter Thatsachen angeht. Davy beklagte sich, daß Thénard und Gay-Lussac in die ganze Untersuchung auf eine Art eingetreten seien, als ob der Gegenstand noch von keinem Anderen bearbeitet worden sei, und daß sie von seinen Angaben ausschließlich die hervorhöben, an welchen sie etwas auszusetzen fänden. Die Meinung der französischen Chemiker über die Constitution des Kaliums gewann indeß dadurch eine Stütze, daß sie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) enthaltenen metallischen Stoff fanden, er bestehe aus Ammoniak und Wasserstoff, sei also hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Ansichten der Chemiker im Allgemeinen zu Gunsten der Davy'schen Meinung; so z. B. sprach sich Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Versuche Thénard's und Gay-Lussac's bekannt waren. Diese Letzteren verharrten in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo sie Beobachtungen über die Absorption des Sauerstoffs durch Kali- und Natronmetall mittheilten. Sie fanden, daß diese beiden Metalle mehr Sauerstoff in der Wärme aufnehmen, als nöthig ist, um sich in ätzende Alkalien zu verwandeln, und zwar ohne Wasserstoff dabei abzuscheiden; daß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in sauren Gasen, in Kohlensäure z. B., austritt, ohne daß man zugleich eine Bildung von Wasser oder von Wasserstoff wahr-

nimmt. Sie betrachteten es somit als nicht wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten sei, und traten der Ansicht bei, welche Davy von dem Anfang seiner Untersuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd. Es wurde hiermit ein Irrthum berichtigt, welchen Davy zuerst gehegt, und den nach ihm in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Alkalimetalle alle Chemiker begangen hatten, die Ansicht nämlich, daß diese Substanzen in Sauerstoff zu ätzenden Alkalien verbrennen. Davy gab zwar im November 1809 an, die so dargestellten vollkommen trocknen Alkalien zeichneten sich dadurch aus, daß sie kein Wasser anziehen, allein er hielt sie dessenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ätzenden Alkalien enthaltenen Oxyde. — Gay-Lussac und Thénard gaben gleich bei ihrer ersten Mittheilung die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Superoxyde an, und daß sie sich auch bei dem Glühen des Kali's und Natrons in Sauerstoffgas und bei dem Erhitzen der salpetersauren Salze bilden.

Wasserfreies Kali. Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt, daß in den glühend geschmolzenen ätzenden Alkalien doch noch Wasser enthalten sei. D'Arcet der jüngere suchte zuerst im Januar 1808 darzulegen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aetzalkalien noch nach dem Glühen einen fremdartigen Bestandtheil enthalten, was er dadurch angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewissen Quantität kohlensauren Alkali's enthalten ist, mehr Säure sättigen kann, als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen ätzenden Alkali's. D'Arcet äußerte bei seiner ersten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch beigemischten Substanz nicht mit Sicherheit habe bestimmen können, daß er aber glaube, ein Gehalt an Wasser sei hier sehr in Betracht zu ziehen. Zu derselben Zeit hatte sich auch Berthollet schon überzeugt, daß das glühend geschmolzene Aetzkali noch Wasser zurückhält. Die Quantität desselben bestimmten bald Gay-Lussac und Thénard und H. Davy genauer.

Was die Geschichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, so haben wir in dem III. Theile die des salpetersauren (Seite 219 ff.) und chlorsauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige historische Notizen über das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das Schwefelkalium hersetzen.

Chlorkalium.

Ueber das Chlorkalium ist hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochsalz nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Besondere medicinische Eigenschaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als sal febrifugum oder digestivum Sylvii bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als seine Bestandtheile Salzsäure und Kali. Eine der frühsten Darstellungsarten war die, den Rückstand von der Bereitung des flüchtigen Laugensalzes aus Pottasche oder Weinsteinsalz und Salmiak aufzulösen und krystallisiren zu lassen; diese Methode schreibt z. B. N. Lemery in der 3ten Ausgabe seines Cours de chymie (1681) vor, und bemerkt dabei: le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac. — Aus Pottasche und Salzsäure bereitet, hieß jenes Salz auch sal marinum regeneratum; seltener wurde es als sal diureticum oder spiritus salis marini coagulatus bezeichnet. Von dem Kochsalz wurde es in chemischer Beziehung erst unterschieden, als die eigenthümliche Basis des ersteren erkannt war.

Schwefelsaures Kali.

Die Darstellung des schwefelsauren Kali's läßt sich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, sofern die dem Isaac Hollandus beigelegten Opera mineralia bereits die Vorschrift enthalten, aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein besonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert scheint Paracelsus dasselbe arzneilich angewandt zu haben, wenigstens wird es von Croll in seiner Basilica chymica (1608) mit dem Namen specificum purgans Paracelsi bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinsteinsalz dargestellt ist; tartarus vitriolatus heißt es schon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinsteinsalzes mit Schwefelsäure bereitet ist. Diesen Darstellungsweisen fügte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eisenvitriol durch Weinsteinsalz zersetzt und das Filtrat abdampft, und das so bereitete Präparat hieß noch lange tartarus vitriolatus Tachenianus. Glaser, in seinem Traité de chymie (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf schmelzenden Salpeter bereiten; durch Zusatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Mischung aus salpetersaurem und schwefelsaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterschieden wurde; durch Zusatz von mehr Schwefel stellte Glaser

Schwefelsaures Kali.

schwefelsaures Kali dar, welches so zubereitet nach ihm sal polychrestum Glaseri genannt wurde. Glauber erhielt dasselbe Salz als Rückstand bei der Destillation des Salpeters mit Vitriolöl; das so erhaltene hieß nitrum vitriolatum. Der Holstein-Gottorp'sche Leibarzt Georg Bussius verkaufte seinem Fürsten 1673 das alte Verfahren von Isaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das so zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen panacea holsatica oder arcanum holsteiniense.

Das schwefelsaure Kali war eine der ersten chemischen Verbindungen, deren nähere Bestandtheile erforscht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenossen kannten seine Zusammensetzung. Als eine der ersten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkalisches und ein saures, nachgewiesen waren, hieß das schwefelsaure Kali seit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch arcanum oder sal duplicatum, oder panacea duplicata, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieses Salz in seine Bestandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine schwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariser Chemikern mittheilen ließ: den vitriolisirten Weinstein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner lösen, so viel Mühe sich auch St. F. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man diese Zerlegung mit salpetersaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolsäure trenne sich dadurch augenblicklich vom Weinsteinsalz. Pott zeigte dann 1737, daß auch salpetersaurer Kalk statt der Silberlösung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

Saures schwefelsaures Kali.

Ueber die Entdeckung des sauren schwefelsauren Kali's habe ich schon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium (Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali scheint schon frühe versucht worden zu sein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darstellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem nitrum der Alten (unreinem fixen Alkali) sagt er: frequenter liquant cum sulphure coquentes in carbonibus, und: sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trocknem Wege kommt bei den arabischen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel sich in Aetz-

lauge auflöst (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in seiner Alchymia des Zusammenschmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trocknem und auf nassem Wege, scheint Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der schon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient sich dieser Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache spricht. Libavius giebt in seiner Alchymia (1595) nur für die Auflösung des Schwefels in wässerigem Alkali eine Vorschrift, läßt aber die so gewonnene Schwefelleberlösung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquuntur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Bestimmt kannte die Auflösung des Schwefels in kochendem wässerigen und in schmelzendem trocknen Alkali Boyle, in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in seinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685).

Schwefelkalium (Schwefelleber).

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelsäure mit Laugensalzen durch Glühen mit Kohle sich zersetzen und röthlich werden; Glauber beschreibt bereits in seiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. s. w., daß man aus Glaubersalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abscheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das schwefelsaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derselben seiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in seinem Specimen Becherianum (1702) drückt er sich darüber aus: Alcali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenschaften der Schwefelleber erwähnt Basilius Valentinus zuerst, daß ihre Auflösung Silber schwarz färbt, wenigstens glaube ich, daß er ohne diese Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlösung mit der Auflösung des Schwefels in Oel zusammengestellt hätte, welche letztere er destilliren läßt. Sehr unklar sagt er in seinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Laugen gesotten und putrificirt, alsdann destillirt, das Wasser geuß auf Ziegelsteine, welche erst aus dem Ofen kommen, laß es in sich saufen, das distillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-

Schwefelkalium (Schwefelleber).

nam«. Daß sich Metalle in geschmolzener Schwefelleber auflösen, wußte Glauber, und sagt in seiner Schrift de natura salium (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, sondern auch alle Steine und Beine, ja selbst die Kohlen«. Daß sich Spießglanz in Schwefelleber auflöst, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlösung das Silber schwärzt. Von einer sehr schwefelreichen Schwefelleber sagt Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von diesem übersättigten geschwefelten Salz, soviel man nun will, fließen« (schmelzen) »lässet, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Quecksilber) seye, darein wirft, so solviret es sich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »mischet, als es eben vor sich halten kann, und sodann die Metalle dergestalt damit tractiret, so greifet es solche äußerst wenig oder gar nicht an«. — Daß sich in Schwefelleberlösung an der Luft allmälig Schwefelsäure bildet, hatte schon Mayow, in seinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669), bemerkt.

Ueber die Constitution der Schwefelleber scheint man die am nächsten liegende Ansicht schon sehr früh gehabt zu haben, dieser Körper sei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich sie erst bei Stahl klar ausgesprochen. In dem Specimen Becherianum (1702) definirt er: Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum; in seiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er sie auch sulphurirtes Alkali oder geschwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogistontheorie halten sich viel dabei auf, wie das Alkali sich mit dem (vermeintlich aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehenden) Schwefel vereinige, ohne sein Phlogiston zu verjagen. Boerhave erklärt sich den Vorgang in seinen Elementis Chemiae (1732) folgendermaßen: Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiston) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans. (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelseife.) Auch bei den ersten Antiphlogistikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogistischen

Nomenclatur (1787) erhielten sie die Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zersetzt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Oxyde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Vauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay-Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber.

Schwefelkalium. (Schwefelleber).

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen.

Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als nitrum beschrieben.

Kohlensaures Natron. Früheste Kenntniß desselben.

Ueber das nitrum der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

welcher hauptsächlich über die Eigenschaften des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenschaften einfach dadurch zu erklären suchten, der Salpeter der Alten sei noch etwas besser gewesen, als der unsrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Hardouin. — Wir wollen die Eigenschaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in seiner Schrift über die Arzneistoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen besprochen hat, von folgenden Substanzen nach einander: *περὶ ἄνθους ἁλός* (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt diesen Körper eben so florem salis), *περὶ νίτρου* (vom Nitrum), *περὶ ἀφροῦ νίτρου* (über den Schaum des Nitrums, spuma nitri sagt Plinius wieder in wörtlicher Uebersetzung), sodann über gebrannten Weinstein, gebrannten Kalk, Gyps und Asche vom Weinstock. Er spricht also von den alkalischen Substanzen in Einer Zusammenstellung. — Plinius spricht von den drei ersteren Substanzen gleichfalls in dem Abschnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzesten ist Dioskorides über die von ihm ausschließlich als *νίτρον* bezeichnete Substanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χρόαν, κατατετρημένον, οἱονεὶ σπογγῶδές τι· τοιοῦτον δέ ἐστι ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικήν.* (Vorzuziehen ist das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe ist, löchrig, schwammig. So ist das von den Bunern [*Βουνῶν* ist ein Wort, über dessen Bedeutung man ungewiß ist; nach Plinius wohnte in Illyrien eine Völkerschaft dieses Namens]. Es hat eine metasynkritische Wirkung.) Plinius beginnt seinen Bericht über das nitrum damit, daß er sagt, es unterscheide sich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meisten nichts Rechtes über das nitrum wissen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzasche gemacht (vergl. bei Pottasche Seite 5), das beste und meiste aber komme aus Macedonien, wo ein lacus nitrosus sei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufschwimme. Mehreres, aber schlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochsalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nilwasser, zur Bereitung des Kochsalzes Meerwasser anwende. — Dies Alles läßt sich sehr wohl verstehen, wenn man annimmt, das nitrum sei Soda oder Pottasche ge-

wesen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyrische Pottasche, Plinius spricht von den Natronseen, und erzählt einen falschen Bericht nach, worin statt des Wassers aus den ägyptischen Natronseen Nilwasser genannt wird. Nur für Soda konnte die künstlich gewonnene Pottasche ausgegeben werden.

Ueber das nitrum der Alten.

Ganz dasselbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Substanz berichtet, die bei ihm als *ἄνθος ἁλός*, bei Plinius als flos salis bezeichnet wird. *Ἁλὸς δὲ ἄνθος καταῤῥεῖ μὲν τῷ Νείλῳ ποταμῷ· ἐφίσταται δὲ λίμναις τίσι*, sagt der erstere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; sie schwimmt aber auch auf einigen Gewässern). Dasselbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, flos salis sei von dem gewöhnlichen Salze ganz verschieden. Der Schaum des nitrum, *ἀφρὸς νίτρου*, spuma nitri, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Aussage mit dem nitrum gleiche Eigenschaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beste Sorte nitrum.

Es stellt sich klar heraus, daß nitrum, flos salis und spuma nitri verschiedene Arten Einer Substanz oder mindestens im höchsten Grade ähnliche Substanzen waren; als charakteristische Eigenschaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel lassen, werden folgende angegeben.

Zuerst, daß das nitrum kein Salpeter war, beweist Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein besonderes Verhalten zeigt; igni non exsilit nitrum, das nitrum zerknistert nicht im Feuer, sagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerknistern des Kochsalzes bekannt war, allein die Feuererscheinung, welche hätte beobachtet werden müssen, wenn nitrum Salpeter gewesen wäre, hätte sicher Erwähnung gefunden.

Dem nitrum wurde manchmal Pottasche substituirt, mit welcher also das erstere gleiche Eigenschaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß nitrosus bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkalisch ausdrücken; z. B.: Cinis (faecis vini, gebrannter Weinstein) nitri naturam habet easdemque vires, oder: Cremati roboris cinerem nitrosum esse, certum est. Deshalb sind aquae nitrosae bei den Alten nicht als salpeterhaltige Wasser, sondern als alkalische zu verstehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als flos salis und als nitrum benannten Substanzen fühlten (in Wasser gelöst) sich fettig an. Dioskorides sagt, das *ἄνθος ἁλός* sei vorzuziehen, wenn es *ὑπολίπαρον*, etwas fett, sei; Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

dasjenige sei das beste, welches sich wie Oel anfühle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenso sagt er von dem nitrum, seine fettige Beschaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anfühlen wurde sogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, easdemque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieselbe Eigenschaft, sich fettig anzufühlen, welche den ätzenden Alkalien noch in weit höherem Grade zusteht, leitete noch siebzehn Jahrhunderte später zu der Annahme eines besonderen Bestandtheils in ihnen, welchen man fast ebenso bezeichnete, wie Plinius in seiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Ansichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteristischen Eigenschaften des nitrum ließen sich durch Behandlung mit Kalk verstärken, so daß man hierdurch verfälschtem nitrum die Wirksamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt sich so sehr genügend; reine Soda löst sich vollständig und leicht, solche aber, die verfälscht (mit erdigen Substanzen verschlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirksamer gemacht) wurde, nur theilweise, und ist ätzend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet sich mit Oel; die Salbenfabrikanten bedienten sich nach Plinius des ersteren vielfach, wie dieser irrthümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachschreibt (*ἁλὸς ἄνθος μίγνυται καὶ ἐμπλάστροις καὶ μύροις εἰς χρῶσιν*). Ebenso wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Aussagen mit Oel verbunden angewandt, aber auch ohne Zusatz von Oel brauchte man das nitrum in den Badeanstalten (in balineis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confusion in Beziehung darauf, wie sich flos salis mit Oel verbindet, hat Plinius verursacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: *ἔτι τὸ ἀκέραιον* [*ἁλὸς ἄνθος*] *ἐλαίῳ συνανίεται μόνον· τὸ δεδολωμένον δὲ ἐκ μέρους καὶ ὕδατι* sich beziehend) sagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löse sich nur in Oel auf. Mit ihm in Uebereinstimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle so ausgelegt, als ob

das ἄνθος ἁλός sich nur in Oel, und nur das verfälschte theilweise (so weit es verfälscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt, und wäre es richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was ἁλὸς ἄνθος sei, unmöglich. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die allerbestimmteste ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn untergelegt werden zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte ἄνθος ἁλός in Oel; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die beiden Aussprüche sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war die einzige unter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die Griechen bekannt waren, welches sich mit Oel vereinigt, und das unreine löst sich allerdings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Satzfügung, in welcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne daß der Sinn vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zusammenfügen und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Angaben ist bei diesem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommenheit seiner Kenntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes nicht klar sein lassen konnte, sehr erklärlich.

Ueber das nitrum der Alten.

Als sonstige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende angegeben: Flos salis ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyptische (wie oben bemerkt, verfälschte) nitrum wird in verschlossenen Gefäßen verschickt, weil es sonst zerfließt (Aegyptium in vasis picatis [affertur], ne liquescat). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In Aegypten wird es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe der Küchenpflanzen (olera viridiora reddit, sagt Plinius, und der bald nach ihm lebende Apicius: Omne olus smaragdinum fiet, si cum nitro coquatur). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwefelleber, Seite 20).

Nach allem diesem war das nitrum wie der flos salis und die spuma nitri Nichts als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere gewesen zu sein, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung aus (Natron-) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus Holzasche aber immer als von einer Erkünstelung gesprochen wird. Nehmen wir dies an, daß das nitrum der Alten Soda oder Pottasche war, so erklärt sich Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf das Befriedigendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht werden, wurden schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

Ueber das nitrum der Alten.

(sehr alkalische) Tabaksasche als Zahnpulver benutzen, so wurde schon damals das nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (nigrescentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit, sagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete nitrum nur kohlensaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift schrieb, erwähnt desselben: Nitrum a Nitria provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Synesius, welcher zu derselben Zeit lebte, stellt in seinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflösung von nitrum mit der Auflösung von gebranntem Weinstein zusammen: *τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προςεισήνεγκεν ὕδωρ νίτρου καὶ ὕδωρ φέκλης* (als Auflösungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Wasser von Nitron und das Wasser von Weinstein beigebracht).

Verwechselung des Natrons mit dem Kali.

Die Soda war also, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein sie wurde von der Pottasche nicht als eine verschiedene Substanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man diese beiden Alkalien für identisch, höchstens für unterschieden als Varietäten, wie man auch das kohlensaure Kali aus dem Weinstein als verschieden von dem aus Holzasche bereiteten ansah. So sagt Geber, außerdem auch noch den milden Zustand mit dem kaustischen verwechselnd, in seiner Schrift de investigatione magisterii: Sal Alcali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alcali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. s. w., und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. So verwechseln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottasche, und noch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) unterscheidet sie nicht, obgleich er sehr wohl weiß, daß Salze verschieden sind, welche derselben Säure und seiner Meinung nach demselben Alkali ihre Entstehung verdanken. Er hebt die Verschiedenheit zwischen dem Glaubersalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-

men utrique nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden).

Verwechselung des Natrons mit dem Kali.

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz wurde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. Lemery meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alcali fixi. Erhitze man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glaubersalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

so lange über diesen Gegenstand Nichts bekannt wurde, hatte die Unsicherheit in Bezug darauf, was eine chemische Verbindung eigentlich ist, was man als ihre Bestandtheile anzusehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert, Bildung einer Verbindung sei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Bestandtheile nicht anzunehmen seien, Ausziehen eines Bestandtheils sei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht existirt habe. Nach der Aufklärung dieses Gegenstandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Bestandtheile, wurde auch der alkalische Bestandtheil des Kochsalzes bald genauer erforscht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerst in dem Kochsalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verschieden ist, war Stahl. Die ausführlichste Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet sich in dem Specimen Becherianum (1702). Er sagt hier: Nativum alcali (solches, welches nicht erst durch Verbrennung entstanden ist) nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrinque prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat, 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pinguia etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.

Hiernach hat Stahl die Basis des Kochsalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er scheint es im ätzenden Zustande gesehen zu haben, da er davon spricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochsalz mittelst Schwefel- oder Salpetersäure zu zerlegen (das Aetznatron erhielt er wahrscheinlich durch starkes Erhitzen des salpetersauren Natrons) wird von den zunächst folgenden Chemikern, welche die Untersuchung der Kochsalzbasis beschäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weise an, wie man die Schwefel- oder Salpetersäure von der Basis, mit welcher sie sich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies Duhamel durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. Duhamel's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinsteinsalz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinsteinsalz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinsteinsalz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinsteinsalz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

wie vorhin beweisen auch hier, daß dieser Niederschlag nicht die Basis des Glaubersalzes sei. Er versuchte diese Basis von der Salzsäure zuerst durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen zu befreien, und glühte Kochsalz mit Kohle, Eisenfeile und thierischen Substanzen, aber ohne Erfolg. Darauf schlug er einen anderen sehr sinnreichen Weg ein, der vielleicht auch schon von Stahl versucht worden war, und in ähnlichen Fällen später noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochsalz in Glaubersalz, und suchte nun die Basis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelsäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glaubersalz mit Kohle, und erhielt ein hepar sulphuris; dieses zersetzte er mit Essig, filtrirte den niedergeschlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückstand mußte die Basis des Kochsalzes sein, car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?

Er versuchte darauf, die Basis auf einem weniger umständlichen Wege darzustellen. Er behandelte also Kochsalz mit Salpetersäure, bis es ganz in cubischen Salpeter verwandelt war. Diesen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückstand aus, und erhielt dasselbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Substanz, welche er so dargestellt hatte, urtheilte er, sie sei ein Alkali, aber doch von dem Weinsteinsalz verschieden. Von den Erden unterscheide sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daß sie nicht durch Weinsteinsalz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß sie krystallisire, und daß sie nicht zerfließe, sondern im Gegentheil verwittere. Sie sei dagegen identisch mit dem (ägyptischen) Natrum und der (spanischen) Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochsalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die so nahe an der See wachsen, nicht auf einer Zersetzung des Seesalzes beruhen möge, ohne indeß damals schon sie positiv zu bejahen. — Dasselbe Alkali findet sich indeß nach ihm auch in dem Borax, denn aus diesem könne man mittelst Schwefelsäure Glaubersalz machen, und Spuren davon habe er auch in dem Blut und in dem Urin entdeckt.

Diese schätzbare Arbeit von Duhamel war hier weitläufiger zu besprechen, denn der Gang der Untersuchung, den er einschlug, ist wirklich für die damalige Zeit ein ausgezeichneter. Es zeigt sich dies namentlich, wenn man zusieht, wie Chemiker, die zu den besseren Scheidekünstlern ih-

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

rer Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblendet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechselung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandtheil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmälig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechselung der Krystall=

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Osburg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59); und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlensauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinsteins, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die Göttinger Societät als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches und mineralisches Alkali der Art nach, oder nur als Varietäten unterschieden seien, und in dem letzteren Falle die besten Mittel aufzufinden, das erstere in das letztere zu verwandeln.

Durch alle diese Arbeiten und durch die Berichtigung der hier angeführten falschen Behauptungen wurde die eigenthümliche alkalische Natur der Kochsalzbasis außer Zweifel gesetzt, und zugleich bewährte sich vollkommen, was schon Duhamel aufgestellt hatte, daß diese Basis mit der

durch Verbrennung von Seestrandpflanzen gewonnenen Soda identisch sei. Daß dieses Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottasche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte schon 1768 (in seinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabilischen Laugensalzes«) gefunden, daß aus einer Auflösung von Glaubersalz, die mit Pottasche vermischt wird, zuerst vitriolisirter Weinstein und dann mineralisches Alkali anschießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwasser, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erschien, hatte Cavendish damals schon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman setzte später in seiner Schrift über Wahlverwandtschaft diesen Punkt außer allen Zweifel.

Natron.

Bevor wir in dieser Berichterstattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochsalz enthaltenen Alkali's einschalten.

Benennungen des Natrons und des Kali's.

Bei den Alten wurden kohlensaures Kali und Natron nicht als verschiedene Arten unterschieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlensaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit diesem übereinstimmendes Product erhielten, nannten diese alkalische Substanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch nitrum wiedergaben, und das Wort Natron, welches erst seit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich ist, hat hiervon seinen Ursprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlensaures Alkali. Auch die arabischen Schriftsteller bezeichnen dieses manchmal noch als Nitrum, häufiger aber als Kali. Nach der Meinung der meisten Sprachkundigen verstanden die Araber unter Kali oder Alkali zunächst die Pflanzen, durch deren Verbrennung sie die eben erwähnte Substanz erhielten, und dann auch diese selbst. Der Ausdruck Alkali selbst kommt zuerst in den (lateinischen Uebersetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daselbst findet sich zuerst, und wesentlich ganz dasselbe bedeutend, das Wort Soda gebraucht (vergl. Seite 28). Natrum, Kali und Soda bezeichneten also damals ganz dasselbe, fixes Alkali überhaupt; und die verschiedenen Namen bezeichneten nur verschiedene Varietäten, etwa so, wie man jetzt Weinsteinsalz und Pottasche unterscheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlensaure Alkali häufig als Bauracon oder

Benennungen des Natrons und des Kali's.

Baurach bezeichnet; diesen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerst für ein unreines Natron ansah, und bei den Europäern führte er ihn ausschließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieselben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimisch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechselte, und daß man jetzt unter nitrum stets Salpeter, unter natrum kohlensaures Alkali verstand (vgl. die Geschichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweise Kali und Soda; diese beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer dasselbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Asche von Binnenpflanzen und Weinstein, seitdem die Chemie hauptsächlich von den Deutschen, Engländern und Franzosen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war also gewöhnlich Kali. Dieser letztere Namen blieb auch der Pottasche und dem Weinsteinsalz, als in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, dessen Verschiedenheit von dem Kali darauf aufmerksam machte, daß auch die Soda und das Natrum von diesem verschieden sind. Kochsalzbasis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieses Alkali bis 1759 bezeichnet wurde; zu dieser Zeit benannte es Marggraf als fixes mineralisches Alkali, auf sein Vorkommen in dem fossilen Steinsalz hindeutend und im Gegensatz zu dem Weinsteinsalz und der Pottasche, die als fixes vegetabilisches Alkali bezeichnet wurden. Diese Unterscheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich diese Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung potassinum und natrum, welche man indeß meist auf die kohlensauren Alkalien bezog; die französischen Chemiker schlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur (1787) vor, die Namen Potasse und Soude auf die ätzenden gehen zu lassen. Dieselbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerst Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

Vorkommen des Natrons.

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Existenz in dem Kochsalz und dem Borax bewies, wie schon angeführt, Duhamel 1736; ebenso, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die Salicornia 1762 der französische Chemiker Montet. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesäet werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte Duhamel schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versetzter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliquescirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte Duhamel bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an Cadet, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst Kennedy zu Edinburg, der es 1797 in dem Basalt auffand. Klaproth bestätigte es; er, Vauquelin und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen des Natrons.

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrungsweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von Duhamel und nach ihm von Marggraf angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

Duhamel schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuscheiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. Marggraf verwandelte 1759 das Glauber=

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

salz mittelst salpetersauren Kalkes in salpetersaures Natron, und dieses erst in kohlensaures; H. F. Delius 1783 das Glaubersalz erst in Schwefelnatrium und dieses in salpetersaures Natron. Die Verwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron wurde noch mehrmals versucht, so schlug Crell 1778 vor, die Zersetzung mittelst essigsaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinsten Essig nehmen könne, zu bewerkstelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus essigsaurem Natron dargestellte Soda war indeß stets zu kostbar. Hagen hatte deshalb schon 1768 angegeben, Glaubersalzlösung mittelst Pottasche zu zersetzen, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda auskrystallisire.

Alle diese Angaben führten nicht zu dem Resultat, Soda in solcher Menge und zu solchem Preise zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derselben erforderte. Man wandte sich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man besseren Erfolg erwartete; diese gingen darauf aus, das Kochsalz direct zu zerlegen.

Den ersten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochsalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlösung durch Bleiglätte langsam filtrirt, werde zu Aetznatron und dies an der Luft zu Soda. Diese Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo sie Bergman in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde sie zuerst im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückstand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieses Verfahren nahm 1787 ein englischer Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seesalz und Bleiglätte sowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Achard 1784, sprachen sich gegen diese Methode aus, ebenso wie noch zwei andere Verfahrungsweisen, Kochsalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieser nämlich mit, daß auf Eisen, das mit Kochsalzlösung befeuchtet ist, nach einiger Zeit Soda effloresciren, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochsalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege suchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrungsweise schrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochsalzlösung

direct durch Pottasche zu zersetzen, wo bei dem Abdampfen zuerst Chlorkalium und dann Pottasche anschieße (welche Zersetzung übrigens Bergman schon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieser Methode gaben Meyer 1787 und Westrumb 1785. Alle diese Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und im Preise den der natürlichen nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Erst die gebieterische Nothwendigkeit, in welcher sich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von sehr geringer Thätigkeit bestanden damals in Frankreich, deren erste von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottasche gehemmt war, und alle Pottasche, die Frankreich selbst erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausschuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genauesten Angaben ihm mitzutheilen seien. Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufruf Folge leisteten, und die Grundsätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten sie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, schwefelsaures Natron durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle zu zersetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausschuß zur Prüfung ernannten Commission (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Giroud) für das zweckmäßigste erklärt, und ist das jetzt noch fast ausschließlich angewandte.

Natrium.

Was die Ansichten über die Constitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer seiner Verbindungen angeht, so verweise ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinsichtlich der Ansichten über die Constitution der Alkalien Gesagte, und auf die Geschichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in diesem Theil. Die Erforschung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand.

Doppelt kohlens. Natron.

Das doppelt kohlensaure Natron entdeckte V. Rose der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht krystallisirende einfach kohlen-

saure Natron für ebenso gesättigt mit Kohlensäure, wie das leicht krystallisirende doppelt kohlensaure Kali gesättigt sei.

Schwefelsaures Natron.

Das schwefelsaure Natron beschrieb zuerst Glauber in seiner Schrift de natura salium (1658); er stellte es dar aus dem Rückstande, welcher bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Vitriol oder Schwefelsäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als sal mirabile bezeichnete er es selbst; sal mirabile Glauberi oder Glaubersalz nannten es seine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflösende Kraft derselben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in seinem Laboratorium chymicum (1716 publicirt) außerdem versichert, das als Glaubersalz bezeichnete Präparat sei schon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen (welches viele chemische und alchemistische Processe und Vorschriften geheim hielt) bekannt gewesen. — Aus Salzsolen scheint das Glaubersalz im Großen am frühesten zu Friedrichshall im Hildburghausischen bereitet worden zu sein; das hier gewonnene wurde seit 1767 als sal aperitivum Fridericianum oder Friedrichssalz verbreitet.

Salpetersaures Natron.

Das salpetersaure Natron ist in der Beziehung historisch merkwürdig, weil seine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Krystallgestalt wesentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterscheiden zu lassen. — Johann Bohn (geboren 1640, starb 1708 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Leipzig) spricht zuerst deutlich von dem würfligen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, in den Actis eruditorum 1683 und weitläufiger in seinen Dissertationibus chymico-physicis (1685). In der letzteren Schrift sagt er: Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur; — — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent. Auch Boyle spricht von der Entstehung würfligen Salpeters bei dieser Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerksam in seiner »ausführlichen Betrachtung u. s. w. von den Salzen« (1723): »Wenn man einen spiritum nitri von gemeinem Salz abziehet, oder vielmehr den Salz-spiritum dadurch herübertreibt, bis zur

völligen Trockne: das überbleibende Saltzwesen mit Wasser zerläßt, und wieder bescheidentlich krystallisiret, so setzet es, zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Krystallen. Nicht von dem gemeinen Saltz; massen sie auf Kohlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch sonsten an Geschmack sich recht salpetricht bezeigen.«

Lithion.

Arfvedson entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Laboratorium. Er fand es zuerst im Petalit, dann auch im Spodumen und Lepidolith. In Mineralquellen fand es zuerst Berzelius 1825, in dem Karlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Wasser. Die rothe Färbung, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte C. G. Gmelin 1818.

Geschichte der einzelnen Erden.

Die Geschichte der Erden im Allgemeinen, eine Uebersicht über die Entdeckung derselben und über die Ansichten hinsichtlich ihrer Constitution, ist im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das dort Mitgetheilte findet seine Vervollständigung in folgenden Angaben über die Untersuchung der einzelnen Erden.

BarHterde. Schwerspath.

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet sich von der des Schwerspaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, wegen seiner Eigenschaft, mit verbrennlichen Substanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Diese Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuster zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte sie 1602 einem dortigen Alchemisten Scipio Begatello und dem Mathematiker Maginus bekannt, welcher letztere durch Versendung vieler zubereiteter Leuchtsteine wesentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtstein lapis solaris; da das neue Präparat aber hauptsächlich zu Bologna angefertigt wurde, so erhielt es den Namen Bologneser oder Bononischer Stein. Daß man ihn durch Glühen des später als Schwerspath benannten Minerals mit verbrennlichen Substanzen (Eiweiß und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerst Peter Potier (latinisirt Poterius), ein französischer Chemiker, der aber in Bologna lebte, in seiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches diesen Leuchtstein liefert, wurde gleichfalls Bologneserstein oder Bolognoserspath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum, Cronstedt unterschied es als eine besondere Spe-

cies, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was seine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwefelsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in den Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine, die durch Calcination mit Kohlen phosphorescirend werden, publicirte.

Schwerspath.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Flußspathen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige Schwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse; diese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit fixem Alkali calcinirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths hielt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechselung des Schwerspaths mit dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich gar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogischen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »gesammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele die Baryterde entdeckt hatte.

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Braunsteins, die er 1774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt enthielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich hatte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit Kohle und Alkali zersetzt werden könne; er stellte das salpetersaure und das salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zersetze, wohl aber alle schwefelsauren Salze und die kohlensauren Alkalien. Scheele wußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist; diese Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorgten Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu dieser Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger Weise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das Mineral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er für Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei. Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er schon in seiner Abhandlung über die Arsenikfäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angestellten vollständigeren Versuche 1779 in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerspath lasse sich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit fixem Alkali, wie schon Marggraf angegeben hatte, diesen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Baryterde wohl auch in Verbindung mit Kohlensäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman schon in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein diese Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlensaure Baryt bei dem Glühen keine Kohlensäure entwickelt, was doch von dem künstlich dargestellten angegeben war, und er betrachtete als Ursache dieser Verschiedenheit den Wassergehalt des letzteren. Priestley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpfe über ihn leitet.

Die Darstellung der Baryterde durch Glühen des salpetersauren Salzes schlugen Fourcroy und Vauquelin 1797 vor. Daß Baryterde aus ihrer wässerigen Auflösung in Krystallen anschießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den salzsauren Baryt versuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytsalze sogleich als Reagentien auf Schwefelsäure. Darauf, daß auch concentirte Salzsäure in salzsaurem Baryt einen Niederschlag hervorbringen kann, machte zuerst Westrumb 1790 aufmerksam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte sie Bergman als terra ponderosa, Schwererde. Aus der griechischen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieselbe Eigenschaft hin 1779 den Namen barote (βαρύς, schwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieses als Baryum bezeichnet; Clarke, Professor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 diesen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden schwer, das Baryum aber im

Vergleich zu den Metallen leicht sei; er schlug dafür den Namen Plutonium vor.

Constitution.

Bergman war in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) geneigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, seiner großen specifischen Schwere wegen, und weil die Auflösung seiner Salze durch Blutlaugensalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen 1786, diese Fällung rühre von einem Schwefelsäuregehalt des Blutlaugensalzes her. Auch Lavoisier fand es 1785 wahrscheinlich (in einer Abhandlung über die Wirkungen des Sauerstoffgasgebläses), daß der Baryt ein Metalloxyd sei, da er eben solche Erscheinungen, wie diese Oxyde, bei starker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte diese Ansicht. Ich habe hierüber bereits früher berichtet, sowie auch über die irrigen Versuche zur Darstellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Metallisation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erst, nachdem durch H. Davy 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und zugleich die Ansicht ausgesprochen worden war, auch die Erden seien sauerstoffhaltig. Die ersten Versuche, welche darüber (März 1808) bekannt wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk- und Thonerde, die mit Quecksilber in Berührung waren, durch die galvanische Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Wasser ähnliche Erscheinungen wie das Natriumamalgam zeigten. Mit der Kieselerde glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentschieden, ob nicht auch bei den ersteren Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erscheinung hervorgebracht habe. Auch Trommsdorff wollte sich zu gleicher Zeit von der Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Quecksilbers und der galvanischen Elektricität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius 1808), aus kohlensaurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus Metallkügelchen erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von Alkali als möglich zu; aus kohlensaurer Kalk- oder Talkerde erhielt er nichts.

H. Davy selbst stellte im Anfange des Jahres 1808 viele Versuche an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zustande zu erhalten, jedoch ohne seinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unterwarf die Erden allein oder mit verschiedenen Zusätzen der Einwirkung der galvanischen Elektricität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Constitution.

die Erden mit Quecksilberoxyd gemischt anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es sei diesem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Quecksilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzustellen. Davy bereitete jetzt diese Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiametall, und stellte durch Abdestilliren des Quecksilbers die Metalle selbst im reineren Zustande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieselerde glaubte er gleichfalls auf diese Weise Zerlegung bewirken zu können; die Resultate waren indeß sehr ungenügend.

Ueber die Verbindung der Baryterde mit Sauerstoff.

Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerstoff fähig sind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgestellt worden. Humboldt suchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zustande das Vermögen haben, die Atmosphäre zu zersetzen, ihr den Sauerstoff zu entziehen und den Stickstoff rein zurückzulassen. Es sei möglich, daß die Erden selbst sich hierbei mit dem Sauerstoff verbinden, aber auch, daß sie nur eine Oxydation des vorhandenen Wassers veranlassen. Daß sich Kohlensäure bildet, wenn Dammerde mit atmosphärischer Luft in Berührung ist, hatte kurz vorher Theodor von Saussure bemerkt; daß der Sauerstoff der Luft hierbei verschwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Saussure widersprach sogleich Humboldt's Aussage, und behauptete, der Sauerstoff der Luft verschwinde zwar, wenn sie mit Erde, welche vegetabilische Substanzen enthalte, in Berührung sei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons bestätigte inzwischen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zusammengestellt wurden. Auf diese vermeintliche Eigenschaft der Erden, sich mit Sauerstoff verbinden zu können, stützte sich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Wasser, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verlust an Sauerstoff zu Stickstoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Richtigkeit der Saussure'schen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'schen Behauptung sich auch zugleich gegen die Sauerstoffabsorption durch Erden aussprach, und zur Unterstützung seines Urtheils genaue Versuche verschiedener Beobachter zusammenstellte. — Nachdem Gay-Lussac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Natron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Strontianerde.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Klaproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Kalkerde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aetzkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Aetzkalk.

Nach Dioskorides wird der Aetzkalk (ἄσβεστος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum völligen Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und den aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der caustischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aetzkalk.

brannte Kalk sei wirksamer, wenn er frisch sei und noch nicht durch Wasser benetzt.

Theophrast, um 300 vor Chr., sagt schon in seiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), der Gyps (γύψος) sei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar sei seine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Wasser benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerkleinere ihn, und rühre ihn mit Wasser mittelst Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er sei sogleich zu gebrauchen, denn er werde schnell fest. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkstein; Theophrast selbst sagt, der Gyps scheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioskorides hebt nicht die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, sich mit Wasser zu erhitzen, besonders hervor; doch muß er sie gekannt haben, da sich sonst die Benennung ἄσβεστος, ungelöschter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich sagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser; mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis. — Die früheren Ansichten über den Unterschied zwischen mildem und ätzendem Kalk haben wir schon im III. Theil, Seite 27 bis 42 besprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Ursache dieser Verschiedenheit auffand.

Erkenntniß der Eigenschaften der Kalkerde.

Die Veränderung, welche der Kalkstein durch das Feuer erleidet, daß er ätzend wird und sich mit Wasser erhitzt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichrere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erst viel später aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflösung in Säuren, z. B. in Essig, durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird, machte Boyle in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675) aufmerksam. Nach der Entdeckung der Kleesäure 1776 priesen sie mehrere Chemiker als das beste Reagens auf Kalkerde, während andere sie als ein unsicheres Reagens ansahen, weil sie bei Gegenwart starker Säuren keinen Niederschlag erhielten. Daß Kleesäure bei der Mitanwendung des Ammoniaks den Kalk sicher nachweise, zeigte Darracq (1801). Die rothe Färbung, welche der salzsaure Kalk der Flamme des Weingeistes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Ribbentrop.

Die Unterscheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

schon im III. Theil, Seite 53, besprochen; ebenso wurden dort schon (S. 55 bis 60) und in diesem Theile, S. 45 f., die früheren Ansichten über ihre Constitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlensauren Kalk betrifft, so wurde seine Zusammensetzung zuerst durch Black 1755 dargethan (vergl. die Ansichten über die Kausticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Besonders zu besprechen sind hier nur noch die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kalkspaths und des Arragonits.

Kohlensaurer Kalk.

Werner unterschied zuerst 1788 den Arragonit und den Kalkspath wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften, und Haüy zeigte später, daß ihre Krystallformen unter einander vollkommen verschieden sind. Klaproth untersuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältniß, wie im Kalkspath; ebenso Fourcroy und Vauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Ursache des Unterschiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's schon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlensauren Strontian enthalten, blieb unbewiesen, namentlich da Thénard gerade diesen Bestandtheil vergeblich aufsuchte; ebenso wenig wurde die Verschiedenheit durch Holme's Ansicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Wasser, und dieses verursache sein Zerspringen in der Hitze und seine von denen des Kalkspaths abweichende Eigenschaften. Stromeyer suchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verschiedenen Strontianiten stets auch einen Gehalt an kohlensaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian untersuchten Arragoniten diesen Bestandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Ursache der Verschiedenheit des Arragonits vom Kalkspath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig ist, daß der kohlensaure Kalk die Arragonitform annimmt, sondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er krystallisirt, zeigte G. Rose 1839.

Daß der kohlensaure Kalk in Wasser, welches Kohlensäure enthält, löslich ist, entdeckte Cavendish 1767.

Chlorcalcium.

Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Destillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es sal ammoniacum fixum. Basilius Valentinus spricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was sich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des salzsauren Kalkes entstehende Flüssigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung oleum calcis gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflösungen von salzsaurem Kalk und fixem Alkali beim Zusammengießen coaguliren, beobachtete zuerst der Italiener Franz Lana 1686; der Versuch wurde lange als »das chemische Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geschmolzene salzsaure Kalk phosphorescirend ist, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'scher Phosphor bezeichnet.

Salpetersaurer Kalk.

Der salpetersaure Kalk wurde zuerst durch Christoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latinisirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachsen) bekannt. Dieser wollte zu alchemistischen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den spiritus mundi (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem sie glaubten, es sei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weisen dienen. Unter verschiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieses Weltgeistes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, die er für sehr wirksam hielt, weil sie die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war. Diese Eigenschaft des nach ihm lange als Balduin'scher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Gesellschaft deutscher Naturforscher und in einer eigenen Abhandlung Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, diesen Phosphor nachzumachen, wie er in seinem (1716 publicirten) Laboratorium chymicum erzählt; auch Boyle war mit der Darstellung dieses Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur wurde es meist als Kalksalpeter, Mauersalpeter oder erdiger Salpeter unterschieden.

Schwefelsaurer Kalk.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); cognata calci res gypsum est, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenae, qui sunt ad Salam, licet conspicere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur, drückt er sich in seiner Schrift de natura fossilium aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner Lithogeognosia (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und gypsum arte factum nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioskorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner Natural history of mineral Waters of Great Britain schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelsaurer Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenso wie der Mörtel aus Kalk und Sand bestehe. Die Vitriolsäure befindet sich nach Macquer in dem Bestandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Bestandtheil des Gypses hielt jedoch Macquer für verschieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelsäure und Kalkerde bestehe, durch Zerlegung des Gypses mit Weinsteinsalz, und durch Vergleichung der Eigenschaften des künstlichen Selenits mit denen des Gypses. Ganz dasselbe bewies Lavoisier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser auf der Verwandlung des letzteren in Krystallwasser beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium scheint Fr. Hoffmann dargestellt zu haben, dessen Demonstrationes physicae curiosae (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutschland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneserstein zu einem Phosphor gemacht werden; bestimmt sagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Substanzen zu einem Leuchtstein wird. Einen solchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Austerschalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das so dargestellte Präparat erhielt den Namen des Canton'schen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger sie enthaltender Arzneien Anlaß, der magnesia alba und des Bittersalzes.

Bekanntwerden des Bittersalzes.

Das Bittersalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew stellte es aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle dar, und beschrieb es in seiner Schrift de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu (1695). Aus jener Zeit stammen die Namen sal anglicum, englisches Salz, Epsomsalz, sal catharticum für das Bittersalz. Der Gebrauch desselben nahm zu, als man es bald auch in anderen englischen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moult stellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Wasser von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewisser Engländer Hoy entdeckte, dasselbe sei in der Mutterlauge des Seesalzes

enthalten, oder könne daraus durch Vermischung mit Eisenvitriol erhalten werden. In Deutschland gab zuerst Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bittersalz aus dem Sedlitzer Wasser dargestellt wurde; er berichtet auch, daß schon damals dieses Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Saidschützer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Bekanntwerden der magnesia alba.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen magnesia alba oder Pulver des Grafen von Palma wurde ein von einem römischen Domherrn entdecktes Mittel verbreitet, dessen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwischen dieser Substanz und dem Braunsteine, der magnesia nigra, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erstere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Professor Valentini veröffentlichte 1707 in einer Dissertatio de magnesia alba, sie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Diese Vorschrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Professor Slevogt die weiße Magnesia noch in anderer Weise bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies so dargestellte Präparat wurde auch als pulvis praecipitans nitrosus und magnesia nitri bezeichnet; als ein sehr wechselndes Gemisch von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde hatte es höchst unsichere medicinische Wirkung; dasselbe war mit der Magnesia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) spricht dieser von der Darstellung und den Eigenschaften der magnesia alba; aus der Salpetermutterlauge werde sie auf trocknem Wege dargestellt durch Glühen, leichter auf dem nassen Wege durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure oder fixen Alkali's. Er verwechselt also hier den Gyps mit der unreinen Magnesia; obgleich er kurz vorher sagt, die Magnesia unterscheide sich von dem Kalk, sofern die erstere mit Schwefelsäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derselben Schrift stellt er mit der Magnesia aus der Salpetermutterlauge die Erde zusammen, welche aus der Kochsalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerksam, daß diese Erde auch in dem Bittersalz enthalten sei. Von diesem letzteren Salze sagt er noch in seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser (1724), es bestehe aus Magnesia und Schwefel-

Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

säure, denn durch Auflösen der ersteren in der letzteren erhalte man ein Salz, welches dem Epsomer und Sedlitzer Salz vollkommen gleich sei.

Fr. Hoffmann erkannte also, daß in der Mutterlauge des Salpeters, des Kochsalzes und in dem Bittersalz dieselbe Erde enthalten ist; während er in Beziehung auf das Heilmittel magnesia alba einmal fälschlich angiebt, dasselbe könne auch durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure gewonnen werden, hebt er sonst öfters hervor, daß die Magnesiaerde mit Schwefelsäure ein lösliches Salz gebe. Er behauptet ausdrücklich, die Magnesia sei vom Kalk verschieden; in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum sagt er: Haec subtilior differt a calce viva cruda et rudiori; — — est alcali longe tenerius et subtilius ipsa adusta calce. In seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser bezeichnet er die Magnesia als eine alkalische Erde, welche dem Kalk ähnlich sei; die Wirkungen des Bittersalzes rühren nach ihm her a solidiori terreo-alcalinae indolis elemento, quod ad lapidis calcarii naturam accedit, und er wiederholt: Videmus, hanc terram (magnesiam) esse valde alcalinae naturae. — Er stellte übrigens auch schon die Magnesia reiner dar, indem er sie aus dem krystallisirten Bittersalz durch Alkali ausfällte.

Die Aehnlichkeit der Bittererde mit der Kalkerde, die auch Hoffmann manchmal getäuscht hatte, ließ noch viele andere Chemiker in den Irrthum verfallen, beide Erden als identisch zu betrachten, während andere die Basis der Magnesiasalze mit wahrem Alkali verwechselten. So glaubte Boulduc 1718 das Epsomsalz künstlich bereiten zu können, indem er Alaun mit Kali behandelte, wobei sich schwefelsaures Kali bildete, das er für jenes Salz hielt. Ebenso wurde das Bittersalz häufig für identisch mit Glaubersalz gehalten, obgleich schon Fr. Hoffmann auf ihren Unterschied aufmerksam machte; wir haben bereits (S. 33 f.) berichtet, wie manche Chemiker die Basis des Kochsalzes und die Bittererde mit einander verwechselten. Neumann behauptete dagegen, die magnesia alba sei nichts als Kalkerde, und gab Vorschriften, sie aus einer künstlich dargestellten Mutterlauge (einer Auflösung von Kalkerde in Salpetersäure und Salzsäure) zu präcipitiren.

Die Verschiedenheit der Magnesia (welche er durch Präcipitation aus dem Bittersalz darstellte) von der Kalkerde bewies endlich Black 1755. Als unterscheidende Merkmale betrachtete er die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magnesia in Wasser. Zugleich entdeckte er die Bestandtheile der eigentlichen (durch kohlensaures Alkali niedergeschlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde bestätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollständigere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften.

Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

Black bezeichnete diese Erde als Magnesia; in Deutschland brauchte man außer diesem Namen noch andere: Erde aus dem Bittersalz, Bittersalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde sie zuerst von Werner bezeichnet. Hinsichtlich der Ansichten über ihre Constitution und hinsichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in diesem Theil. Nachdem die Magnesia als ein Oxyd erkannt worden war, schlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magnesium dem Metall des Braunsteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magnesium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Existenz der Magnesia in Mineralquellen, in dem Seewasser und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochsalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand sie zuerst Marggraf 1759 in dem Serpentinstein, und gleich darauf auch im Speckstein, Amianth und Talk. — Diese Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 untersuchte, geglaubt, er sei eine glasartige Erde, die mit Gypserde stark gemischt sei. In seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeognosie (1754) hatte er nochmals Untersuchungen über den Talk und den Speckstein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorsauren Magnesia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Vauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelsäure beobachtete zuerst Westrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden kann, machte schon Bergman aufmerksam; die Existenz derselben wurde 1790 durch Fourcroy bewiesen.

Alaunerde.

Die chemische Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptsächlich von der Untersuchung aus, mit welcher Basis die

Alaunerde. Schwefelsäure in dem Alaun verbunden sei. Man fand diese Basis identisch mit einem Hauptbestandtheil der Erdarten, welche ihrer plastischen Eigenschaften wegen schon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

Viel Verwirrung herrscht in den Angaben, welche die Alten uns über die Substanz hinterlassen haben, die von den Griechen als *στυπτηρία*, von den Römern als alumen bezeichnet wurde. Sicher ist, daß unter diesen Namen ganz verschiedenartige Substanzen zusammengefaßt wurden, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Die vollständigsten Angaben sind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche schwerlich aus Autopsie kannten, was sie niederschrieben, und so wird die richtige Deutung ihrer Aussagen noch mehr erschwert.

Die Substanz, welche als *στυπτηρία* bezeichnet wurde, war bereits schon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet sich dieselbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der *στυπτηρία* an, sie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten ist, daß Dioskorides stets von der *στυπτηρία* als einer natürlich vorkommenden Substanz spricht, nicht als von einer durch Kunst darzustellenden.) Es gebe verschiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die *στυπτηρία σχιστή* (spaltbare, schiefrige), *στρογγύλη* (abgerundete, stangenförmige, stalaktitische), und *ὑγρά* (feuchte). Am besten sei die spaltbare; sie sei sehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchse übergehend, wie die, welche *τριχῖτις* (haarförmig, Haarsalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (*στυπτηρία στρογγύλη*) sei *πομφολυγώδης* (blasig oder traubig). Aus der kurzen Beschreibung der dritten Art läßt sich schließen, daß sie, obwohl als *στυπτηρία ὑγρά* bezeichnet, doch fest war, nur feucht anzufühlen. — Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Substanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterscheidet gleichfalls mehrere Arten alumen. In Cypern komme weißes und schwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieses bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit schwarzem alumen gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie sie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entstehe durch Auswittern aus dem Gestein (fit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsudantis natura). Was bei Dioskorides *στυπτηρία ὑγρα*

heißt, wird bei Plinius alumen liquidum genannt, und davon ein alumen spissum unterschieden. Ob das erstere verfälscht sei, erkenne man mit dem Safte des Granatapfels; das ächte Alumen färbe sich damit schwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das alumen spissum werde durch Galläpfel gefärbt (alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla). Die spaltbare Varietät des alumen nennt Plinius alumen schiston, und er erwähnt gleichfalls, daß sich an ihm jenes Haarsalz, die trichitis, bilde. Es entstehe diese Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das ist wohl chalcitis) etwas ausschwitze und fest werde (fit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus). Weiter sei eine Abart des alumen diejenige, welche strongyle genannt werde. Von dieser sei zu verwerfen, was sich leicht vollständig in Wasser löse. Besseres alumen dieser Art werde auf Kohlen entwässert (coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat).

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptsächlich als adstringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwischen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des ersteren, einen hölzernen Thurm feuerfest gemacht, indem er ihn mit alumen überstrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die στυπτηρία oder das alumen lassen sich nicht wohl auf eine bestimmte einzelne chemische Verbindung beziehen. Sie scheinen bald auf Alaunstein oder Alaunschiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Mischung aus Alaun und Eisenvitriol (Federsalz oder Haarsalz — Mineralien, deren Mischung ebenso unbestimmt zu sein scheint wie die des alumen der Alten) gegangen zu sein, bald auf unreinen Eisenvitriol. Für die Annahme, daß manches alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinstimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das alumen kam, Milo und die liparischen Inseln genannt werden, wo der Alaunstein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in stalaktitenförmigen oder traubigen Incrustationen vorkommender Eisenvitriol, wie denn wohl alles alumen eisenhaltig war, und der zusammenziehende Geschmack nach Eisenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an alumen betrachtet worden zu sein scheint. So

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

bezeichneten die Alten die eisenhaltigen Wasser als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Diese Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Alaun in Mineralwassern für etwas sehr Gewöhnliches hielt; erst Fr. Hoffmann widerlegte diesen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen ist noch anzuführen, daß sie nach Isidorus von der Anwendung dieser Substanz zum Färben hergenommen ist; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt sich aus dieser Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Alaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Alauns stammt wahrscheinlich aus dem Orient, und bei den arabischen Schriftstellern finden wir über diesen Körper zuerst bestimmtere Nachricht. Aber auch bei diesen herrscht einige Verwirrung, sofern diejenigen, welche als Aerzte über den Alaun schreiben, alle ihre Angaben mit den Aussagen des Dioskorides über dessen unreine στυπτηρία in Zusammenhang bringen. Von dem Einfluß dieser Autorität war Geber freier, der den heutigen Alaun gut gekannt zu haben scheint. Er spricht von einem Eisalaun, welcher aus Roccha komme. Städte dieses Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrscheinlich ist es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Alaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche Edessa heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als Roccha bezeichnet wird. Den von dort kommenden Alaun lehrt Geber durch Umkrystallisiren reinigen, und auch gebrannten Alaun darstellen; Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, ist die Vorschrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in seiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er spricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Alaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach Geber kennen den Alaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Alaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Alauns breitete sich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieser Zeit bestand eine Alaunsiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlassen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication bestand in dem Rösten des Alaunfelses, in Auslaugen und Krystallisiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Insel Ischia durch einen genuesischen Kaufmann Bartholomäus Perdix oder Pernix angelegt, und um dieselbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenstaat durch Johannes de Castro. Schon Basilius Valentinus spricht von Alaunwassern, welche sich an mehreren Orten Deutschlands finden, und nachweisbar wurde in diesem Lande im 16. Jahrhundert Alaun gesotten. In England geschah dies zuerst im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

Lange Zeit scheint man den Alaun von dem Vitriol nicht scharf getrennt zu haben; es weist darauf hin, daß noch bei den Schriftstellern des 13. Jahrhunderts stets die alumina und vitriola neben einander als zusammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen festgestellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewiesen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt sein konnte. (Mehrere Stellen, die dieses zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man scheint lange metallhaltigen Alaun als reinen betrachtet zu haben, und also darüber nicht klar gewesen zu sein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht wesentlich ist. Noch Agricola war in seiner Schrift de re metallica der Ansicht, der Vitriol sei reicher an Erde, als der Alaun. Er sagt von den Mineralien, welche nach dem Rösten Alaun und Vitriol enthalten: Ex his alumen et atramentum sutorium (Vitriol) confinnt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terrenum. — Paracelsus unterschied zuerst richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Basis; die Stelle, wo er sich hierüber am deutlichsten ausspricht, ist im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte sich jetzt, welcher Art die Erde sei, die man als Basis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelsäure im Alaun vergl. die Geschichte des ersteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) Lange Zeit wird diese Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Unbestimmtheit dieses Begriffes, als wegen der Erkenntniß bestimmter Aehnlichkeiten zwischen der Basis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius Alchymia (1595) der geröstete Alaunstein als calx bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Basis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide sei; in seinem Specimen Becherianum (1702) sagt er, das alumen ustum habe alle Eigenschaften, durch welche sich die terrae calcariae im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin versichert er, aus dem Vitriol könne Alaun gemacht werden, indem man seine Säure an Kreide binde: vitriolum creta praecipitari potest, ut omissa metallica sua substantia aluminosum evadat; und endlich drückt er sich ganz bestimmt aus: acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit. In seiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) sagt er: »Was den Alaun betrifft, so scheint dasjenige Wesen, womit das schwefelichte Acidum zu dieser mäßig sauren und zu trockner crystallischen consistenz gereichlichen Vermischung gelanget, eine subtile, schlammichte Erde zu sein. — — Es giebt auch die Kreide, mit diesem acido vermenget, eine gleichmäßige alaunichte Art.« So sagt auch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732): Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit (vergl. auch Theil III, Seite 308). Diese Ansicht wurde von den meisten Schülern Stahl's angenommen.

Es waren inzwischen damals schon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Ansicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon Ettmüller sagt in seiner Chymia rationalis ac experimentalis (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des Thons mit Schwefelsäure. Ebenso sagt Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten Thongefäßen, die der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt gewesen seien, einen wahren Alaun gezogen. Fr. Hoffmann sprach zuerst aus, ihm scheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu sein. In seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) sagt er, die Säure sei in den Vitriolen dieselbe wie im Alaun, nur durch die Basis seien diese Körper verschieden; nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est; aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, bolaris sui generis videtur. — Cl. J. Geoffroy machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den Memoiren der Pariser Akademie bekannt. 1724

gab er an, daß schlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolsäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Ansicht die Erde des Alauns kalkiger Natur sein solle; er habe aber wahrgenommen, daß diese Basis hauptsächlich in den thonigen Erden stecken müsse, denn diese geben mit Schwefelsäure Alaun. Er zog aber aus dieser Thatsache nicht die richtige Schlußfolgerung, sondern 1744 meinte er, die Basis des Alauns möge eine calcinirte vegetabilische oder thierische Erde sein, weil er mit Schwefelsäure und gebrannten Knochen oder Holzasche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in seiner Lithogeognosie (1746), der Thon gebe mit Schwefelsäure Alaun; er nennt auch die Basis dieses Salzes eine thonichte Erde, scheint jedoch ihren wesentlichen Unterschied von der Kalkerde noch nicht eingesehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelsäure Alaun erhalten zu haben. Erst Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verschieden ist, sofern sie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugensalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieselerde verbunden ist. Er untersuchte besonders genau, welche Eigenschaften die reine Alaunerde in Mischung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Hinsichtlich der Eigenschaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß schon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelsäure gezogen und dann mit firem Alkali niedergeschlagen hatte, werde durch Glühen fast unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetzkali löslich ist, beobachtete zuerst Klaproth 1789.

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewiesen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrscheinlich, daß diese Erde keine so einfache sei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde sei nur eine Abänderung der Kieselerde. Cl. J. Geoffroy hatte schon 1746 behauptet, der Kiesel werde durch wiederholte Calcination in eine absorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeognosie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieselerde mit Kali geschmolzen, zu einer alkalischen Erde werde, die sich in mehreren Säuren löse, und

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

mit Vitriolsäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieselerde werde durch Kali so verändert, daß sie mit Schwefelsäure Alaun gebe. Baumé's Beweis schien besonders überzeugend; er schmolz Kiesel mit Kali zusammen, behandelte die Kieselfeuchtigkeit mit Schwefelsäure, und erhielt so Alaun. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Resultat erhalten wird, wenn man die Kieselfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieselerde herkommt, sondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieser Operation angegriffen wird. Scheele bewies seine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiserne Schmelztiegel anwandte; die so dargestellte Kieselfeuchtigkeit gab mit Schwefelsäure keinen Alaun. Doch erklärten sich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Ansicht; so Buffon 1778 in seinen Epoques de la nature, und noch 1784 Professor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweise dafür, daß die Kieselerde sich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererseits hielt es Baron 1760 für wahrscheinlich, daß die Alaunerde ein metallischer Kalk sei; sie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adstringirendem Geschmack, gerade so wie die Metallkalke, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erst viel später (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenschaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erst studirt werden, nachdem durch Oerstedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall selbst dargestellt worden war.

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Constitution dieses Salzes noch nicht vollständig erforscht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert setzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des schon damals gebräuchlichen Zusatzes von (gefaultem) Urin. Als Grund desselben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuscheiden. Der in jener Zeit dargestellte Alaun mußte also zum großen

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Theil Ammoniakalaun sein. Noch Kunkel, in seinem Laboratorium chymicum (1716 veröffentlicht), sagt ausdrücklich, in dem Alaun sei flüchtiges Laugensalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Behauptung früherer Schriftsteller, aus dem Weinstein lasse sich durch Destillation bei Zusatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei dessen Bereitung Urin zugesetzt worden sei, und das flüchtige Salz stamme also nicht aus dem Weinstein, sondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man setze statt des Urins Pottasche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zusatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig sei es, sagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Krystallisiren zu bringen sei, wenn man nicht Pottasche oder ein anderes Alkali zusetze. Das sei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu sauer und auch mit einer schwefligen und fetten Substanz beladen sei, die das Krystallisiren hindere; der Zusatz von Alkali neutralisire die überschüssige Säure und absorbire die fette schweflige Beimischung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelsäure Alaun erhalten hatte, sprachen dagegen, ebenso wie später diese Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet ist, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelst Alkali's gefällt und durch langes Auswaschen gereinigt hatte, mit Schwefelsäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugesetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls so, die überschüssige Schwefelsäure müsse durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er sogar den Zusatz von Alkali zur Rohlauge als schädlich verwirft; man beabsichtige damit nur die überflüssige Säure zu sättigen, eine gewisse Fettigkeit wegzunehmen, und das Vitriolische abzusondern, aber das Alkali schlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere so die Ausbeute. Er schlug vor, statt des Alkali's reinen Thon zuzusetzen. — Daß eine überschüssige Vitriolsäure nicht die Ursache davon sein könne, daß die Rohlauge nur selten krystallisirten

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeström 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten ist. Gegen Engeström vertheidigte Bergman 1776 die ältere Ansicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiste Alaun Alkali in sich enthält, aber sie betrachteten dieses als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erst dann mit Schwefelsäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, schloß zuerst Lavoisier (bei Gelegenheit der Analyse einiger italienischer Mineralwasser, welche in den Pariser Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Basis des Alauns keine einfache Erde sei, sondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Diese Ansicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; so wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine schwefelsaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewiesen seinen wesentlichen Gehalt an Alkali erst Chaptal und Vauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß sich darin schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der ersteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlösung bei Zusatz alkalischer Substanzen würfelförmige Krystalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das schwefelsaure Natron könne nicht mit schwefelsaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pleß 1816 die Existenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete sich die Darstellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigte. Wir wollen seine Geschichte hier einschalten.

Schon Boyle spricht in seinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulverisirbar sei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit sich stark erhitze und sogar einige Feuererscheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Bestandtheile dieses Körpers nichts Genaueres an. — Die Darstellung des Pyrophors beschrieb zuerst Homberg 1711, nachdem

er schon 30 Jahre früher die Entdeckung desselben zufällig gemacht hatte. Pyrophor.
Ihn hatte damals eine vornehme Person ersucht, aus den Excrementen von Menschen ein geruchloses weißes Oel darzustellen; dieses Präparat figire nämlich das Quecksilber zum feinsten Silber. Homberg unterzog sich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darstellung des gewünschten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genossen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zusätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie destillirte, um ein farbloses Oel zu erhalten, befand sich auch Alaun; und wenn dieser angewandt worden war, entzündete sich mehrmals der Rückstand in der Retorte, als nach der Beendigung der Destillation die Vorlage abgenommen wurde. Diese Beobachtung vernachlässigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer untersuchte, unter welchen Umständen man ein Präparat erhält, welches erkaltet sich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorschrift, gleiche Theile frischen Menschenkoth und römischen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halse zu calciniren; statt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm sei wasserfreies Salz mit leicht entzündlichem Oel enthalten. Das wasserfreie Salz erhitze sich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Wasser) so stark, daß dadurch das leicht entzündliche Oel in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieses Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der passendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieser später auf jeden Körper übergetragen, welcher durch Berührung mit der Luft sich entzündet.

L. Lemery zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'schen Pyrophors der Menschenkoth entbehrlich sei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, spanischen Fliegen, Regenwürmern, Fleisch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Substanzen erhielt er guten Pyrophor, aber seine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er statt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darstellung verändere die brennbare Substanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieser und das noch vorhandene Brennbare entzünden sich durch die Erhitzung, welche die kalkartige Masse

Pyrophor.

im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Suvigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glaubersalz, schwefelsaurem Kali und anderen schwefelsauren Salzen statt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde sich bei der Bereitung sehr concentrirte Schwefelsäure und Schwefel; erstere erhitze sich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoisier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung desselben die Schwefelsäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerstoff.

In demselben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in seiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entstehe nur dann ein Pyrophor, wenn sich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden sei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müssen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelsäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in sauerstoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor sich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige sich die entstehende Schwefelleber mit Phlogiston; dieses werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde sich mit ihrem Sauerstoff zu Hitze. — Dagegen behauptete Göttling 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Substanzen, was Scheele in demselben Jahre zu widerlegen suchte.

Proust bestritt 1778, gegen Suvigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelsäure enthalten sei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde sich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlasse; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft sei eine salpeterartige Säure, und auf der Zersetzung dieser durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung desselben.

Zwischen diesen Theorien über den Pyrophor schwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derselben und ihrer großen Affinität zum Sauerstoff die Ursache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch diese Theorie genügende Erklärung für alle pyrophorischen Erschei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Ultramarin.

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert brauchte der Grieche Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurrum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung blauer Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Alaunerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und C. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Zirkonerde.

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegleb 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceilon versucht,

Zirkonerde. und als Bestandtheile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoxyd hauptsächlich aus einer neuen Erde bestehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemische Eigenschaften er genauer beschrieb. 1795 wies Klaproth diese Erde auch als einen Bestandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß diese beiden bisher meist für verschieden gehaltenen Mineralien einerlei Zusammensetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identisch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des letzteren Thonerde, Kieselerde, Kalkerde und Eisen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Vauquelin bestätigt, welche namentlich die französischen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zusammengesetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter untersuchten.

Yttererde. Die Yttererde entdeckte Johann Gadolin, Professor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der schwedischen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieses Minerals, und hielt einen Bestandtheil desselben für eine neue eigenthümliche Erde. Diese Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Vauquelin. Die neueren Untersuchungen darüber, daß, was man früher als reine Yttererde betrachtete, ein Gemenge verschiedener Körper ist, sind bekannt.

Beryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Vauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Heyer, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde sei, erkannte Vauquelin zuerst daran, daß die erstere mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterscheidende Reactionen. Dieselbe Erde fand Vauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieselerde und Thonerde als die wesentlichen Bestandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogische Identität des Berylls und des Smaragds hatte Haüy schon vorher entdeckt, und Vauquelin veranlaßt, die chemische Untersuchung beider Mineralien vorzunehmen. Vauquelin enthielt sich zuerst, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten sie von ihrer Eigenschaft, süß schmeckende Salze zu bilden, Glycinerde, zu Deutsch Süßerde (γλυκύς, süß). Die deutschen Chemiker (namentlich Link 1799 und Klaproth 1800) verwarfen diese Benennung, weil noch andere Körper süße Salze bilden, und schlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieser Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Cererde.

Klaproth untersuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan in Schweden (dieses war früher für Tungstein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verschieden davon erkannt, sodann von Bergman für eine Verbindung von Kieselerde, Eisen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Bestandtheil, welchen er von seiner Eigenschaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Ochroiterde und das Mineral selbst Ochroit nannte. Gleichzeitig untersuchten dasselbe Mineral Berzelius und Hisinger, entdeckten gleichfalls den neuen Bestandtheil, betrachteten ihn aber als ein Oxyd, dessen Metall sie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral selbst Cerit, nannten; sie fanden, daß verschiedene Oxydationsstufen dieses Metalls existiren. Klaproth trat diesen Ansichten bei, nannte aber das Metall Cererium. Mosander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, sind, gehören der neuesten Zeit an.

Thorerde.

Ich habe schon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde ansah und als Thorerde bezeichnete, welchen er später als basisch-phosphorsaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (seitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterschied, da sie mehrere Eigenschaften zeigt, welche der früher so benannten Substanz beigelegt wurden.

Kieselerde.

Die an Kieselerde reichen Mineralien wurden schon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterschieden. Ein

Kieselerde. gemeinsamer Grundstoff wurde in ihnen zuerst während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine seiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, sei in vorzüglicher Menge in den kieselartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Untersuchung dieses hypothetischen Grundstoffs, der im Deutschen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten sich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kieselerde aus.

Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

Als Kennzeichen der glasachtigen Erde werden schon im 17. Jahrhundert angegeben, daß sie mit Säuren nicht aufbrause, im Feuer für sich keine Veränderung erleide, aber mit passenden Zusätzen zu Glas schmelze. Auf der letzteren Eigenschaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieselhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieselerde mit basischen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung schon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweise *). Als die eigentlichen Bestandtheile desselben giebt schon Plinius Sand

---

Färbung des Glases.

*) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glases im Allgemeinen Platz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geschichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloxyden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius sagt, das geschätzteste Glas sei dasjenige, welches dem Krystall an Farbenlosigkeit am nächsten komme (vergl. die zunächst angeführte Stelle). Gefärbt sind die ältesten Gläser, welche man unter den ägyptischen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca soll Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunst, den Smaragd künstlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophrast (um 300 vor Chr.) gedenkt in seiner Schrift περὶ λίθων der Färbung des Glases durch Kupfer. In dem Anfange unserer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüsse sehr oft erwähnt, und Plinius sagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucentibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römischem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(oxydul), in grünem gleichfalls Kupfer(oxyd), in blauem vorzüglich Eisen. Nach Klaproth war in dem letzteren kein Kobalt enthalten; H. Davy fand dieses aber in allen von ihm untersuchten antiken blauen Gläsern. Porta in seiner Magia naturalis (1567), Libavius in seiner Alchymia (1595) u. A. bestimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er sagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Krystall (Bergkrystall oder Kiesel) gemacht. Später machte Porta in sei-

Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

---

satz welcher metallischen Substanzen dem Glase bestimmte Farben mitgetheilt werden können.

Färbung des Glases.

Die Anwendung des Braunsteins zur Darstellung farblosen Glases scheint schon den Römern bekannt gewesen zu sein (vergl. Braunstein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einflusse desoxydirender Substanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in seinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topases die Vorschrift, über das Gefäß, in welchem das Glas schmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenstände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erst Porta in seiner Magia naturalis 1567 und der unermüdliche B. Palissy in seiner Schrift de l'art de terre um dieselbe Zeit.

Réaumur's Porzellan.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in sehr unbestimmten Ausdrücken, Cardanus in seiner Schrift de rerum varietate (1557); wo er die Eigenschaften von Mischungen untersucht, stellt er das Glas dem Urin gegenüber; ersteres werde durch Hitze trübe, letzterer klar. Deutlich beschrieb die Umwandlung des Glases in eine porzellanartige Masse zuerst Réaumur 1739. Er nannte den entstehenden Körper porcelaine par dévitrification, und schrieb zu seiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer sollte dieses Schwefelsäure aus dem Gyps sein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiston u. s. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerst der Engländer Lewis in seinem Werke Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts (1763).

Vasa murrhina.

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch vitrum murrhinum genannt. Die vasa murrhina der Alten waren kostbare Gefäße, über deren Substanz sich die Alterthumsforscher vielfach gestritten haben. Nach einigen soll sie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muschel, nach anderen Obsidian, nach anderen Sardonix, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußspath gewesen sein. Der Gegenstand steht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren historisch-chemischen Werke aufgestellt wurde, daß die vasa murrhina aus Glas bestanden haben. Dies soll besonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung vitrum murrhinum vorkommt. Dieser Grund beweist nichts; Rubin und (Berg-) Krystall bestehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Krystallglas vorkommen. Daß die vasa murrhina

Kieselerde. Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

ner Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium (1567) wieder darauf aufmerksam, daß sich der Bergkrystall mit Weinsteinsalz zu klarem Glase schmelzen läßt; daß es der Kieselstein thut, sagt Agricola in seiner Schrift de re metallica. Daß die Verbindung aus Kiesel mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte van Helmont um 1640, und auch, daß Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen (vgl. Theil II, S. 344 f.). Dasselbe Präparat aus Kiesel oder Sand und Weinsteinsalz zu bereiten, lehrte Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), und gab ihm den Namen oleum oder liquor silicum, wofür später im Deutschen die Bezeichnung Kieselfeuchtigkeit allgemeiner wurde. Glauber wußte, daß bei dem Zusammenbringen dieser Flüssigkeit mit Metalllösung das Metall(oxyd) mit Kieselerde gemischt niedergeschlagen wird (vergl. Theil II, Seite 293); er wollte die Kieselfeuchtigkeit auch in der Arzneikunst anwenden, und behauptete, sie sei vortrefflich gegen Blasensteine und alle tartarischen (vergl. Theil I, Seite 101) coagulationes. — Das Wasserglas beschrieb Fuchs 1818.

Aufschließen.

Kieselerdehaltige Mineralien durch Glühen mit kohlensaurem Alkali der Analyse zu unterwerfen, lehrte zuerst Bergman, hauptsächlich in seiner Abhandlung de terra gemmarum 1780. Er gebrauchte dazu kohlensaures Kali. Die Methode, schwer aufschließbare Mineralien feingepulvert mit Aetzkalilauge einzudampfen und zu schmelzen, führte Klaproth 1790 ein, und wandte sie vorzugsweise an. Die Aufschließung solcher Mineralien, welche neben Kieselerde auch Alkalien enthalten, mittelst salpetersauren Baryts rührt von Valentin Rose d. j. her, welcher sie zuerst bei einer Feldspathanalyse 1802 anwandte. Das kohlensaure

---

Vasa murrhina.

nicht aus Glas bestanden, ergiebt sich evident daraus, daß Plinius sagt, die Substanz derselben werde aus der Erde gegraben, daß sie also ein natürlich vorkommendes Mineral war. (Murrhina et crystallina ex eadem terra effodimus, quibus pretium faceret ipsa fragilitas; und: Oriens murrhina mittit. Inveniuntur enim ibi in pluribus locis. — — Humorem putant sub terra calore densari.) Nach der Beschreibung der Alten waren sie ziemlich leicht zerbrechlich, schimmernd, am geschätztesten, wenn sie nicht ganz klar, sondern in mehreren Farben spielend waren. Die schon von mehreren vertheidigte Ansicht scheint auch mir die wahrscheinlichste zu sein, daß diese Gefäße aus Flußspath bestanden, aus welchem Material jetzt noch Vasen gefertigt werden.

Alkali an die Stelle des seit Klaproth vorzugsweise angewandten ätzenden empfahl später wieder Gehlen, ebenso den kohlensauren Baryt an die Stelle des salpetersauren. Die Vorzüge einer Mischung von kohlensaurem Kali und Natron erkannte Mitscherlich 1828. — Bleioxyd schlug zum Aufschließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das Aufschließen durch Fluorwasserstoff 1823 ein.

Gelatiniren

Auf das Gelatiniren, welches manche kieselhaltige Verbindungen mit Säuren zeigen, machte zuerst der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit der Untersuchung eines Zeoliths aufmerksam; genauer untersuchte das Eintreten dieser Erscheinung Bergman 1777 in seiner Arbeit über vulkanische Mineralien.

Uebergang der Kieselsäure in eine lösliche Modification.

In den chemischen Vorlesungen, welche von Scheffer 1750 gehalten worden waren und die Bergman später (1775) veröffentlichte, wird angeführt, daß die Kieselerde aus der Kieselfeuchtigkeit durch Säuren gefällt werde, aber man müsse den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen, denn wenn zu viel Säure zugegossen werde, so löse diese die Kieselerde wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaubten auch, die Kieselerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere absorbirende und in Säuren lösliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.). J. C. Meyer in Stettin berichtigte diese Angaben zuerst (1775) dahin, daß die Kieselfeuchtigkeit bei Auflösung in sehr vielem Wasser mit Säuren übersättigt werden könne, ohne daß sich Kieselerde niederschlage; dieses trete erst bei dem Abdampfen ein. Bergman bestätigte dies in seiner Abhandlung von der Kieselerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß sich die frisch gefällte Kieselerde leicht in Kali löst.

Daß in manchem Quellwasser Kieselerde aufgelöst ist, wies zuerst Bergman 1770 in seiner Dissertation über die Upsaler Quellen nach. — Den bedeutenden Kieselerdegehalt der vulkanischen Quellen von Island fand zuerst Black 1794.

Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieselerde für den Grundstoff aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kieselerde von den anderen Erden insofern abweicht, als sie gar keine neutralisirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Tachenius behauptete in seiner Antiquissimae medicinae Hippocraticae clavis (1666), der Kiesel zeige eher saure Eigenschaften, als die entgegengesetzten; er verbinde sich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

Kieselerde. Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kieselsaure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Achard behauptete 1779 in seiner Schrift: »Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine«, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlensäuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absetze.

Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

So blieb die Natur der Kieselerde unerforscht. Lavoisier meinte zwar in einer Abhandlung über die neue chemische Nomenclatur (1787) die Zeit sei wohl nahe, wo die Kieselerde als ein zusammengesetzter Körper erkannt werde; ohne jedoch bestimmt anzugeben, welche Zusammensetzung er für sie vermuthe (hinsichtlich seiner Ansicht über die Zusammensetzung der Erden überhaupt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meisten Erden nachweisen lernte, daß sie aus Metall und Sauerstoff bestehen, nahm man dies auch für die Kieselerde an, ohne daß man jedoch das in ihr enthaltene Metall im reinen Zustande erhalten konnte. H. Davy's Versuche, die Kieselerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Resultate. In Verbindung mit Kohlenstoff und Eisen (durch Glühen von Kieselerde, Eisen und Kohle) erhielt das Silicium zuerst Berzelius (1810); derselbe lehrte 1823, es aus dem Fluorsiliciumkalium rein darzustellen.

Geschichte der einzelnen schweren Metalle.

Wir haben bereits früher, Seite 89 bis 174 des III. Theiles, die Ausbildung der jetzigen Ansichten über die Metalle im Allgemeinen abgehandelt. Mit welchen einzelnen Umständen die nähere Erkenntniß jedes Metalls verbunden war, soll jetzt angegeben werden. Bei diesen specielleren Angaben können wir es außer Acht lassen, in welcher Reihenfolge die Metalle entdeckt wurden, namentlich da eine Uebersicht in dieser Beziehung bereits im vorigen Theile, Seite 91 f., gegeben worden ist.

Titan.

William Gregor (geboren 1762 in der Grafschaft Cornwall, gestorben 1817 zu Creed in England) hatte bereits 1789 in einem, bei Menachan in Cornwall vorkommenden und daher Menachanit genannten, Mineral ein neues Metall entdeckt, welches von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Unabhängig hiervon untersuchte Klaproth 1795 den Rutil (welcher bisher als rother Schörl mit verschiedenen anderen Mineralien verwechselt worden war), und entdeckte in ihm ein neues Metall, welches er als Titan bezeichnete. Bei einer späteren Untersuchung des Menachanits (1797) fand er, daß das von Gregor darin aufgefundene Metall gleichfalls Titan sei. Klaproth zeigte, daß der Rutil wesentlich aus einem Oxyd des Titans besteht, erhielt aber dieses Oxyd nicht vollkommen isolirt, sondern immer mit Kali und Eisenoxyd verunreinigt; erst Heinrich Rose stellte 1821 diese Verbindung rein dar.

Daß der Anatas wesentlich aus demselben Oxyd des Titans besteht, wie der Rutil, bewies Vauquelin 1802. Metallisches Titan in Hohofenschlacken entdeckte Wollaston 1822.

Tantal.

Das Tantal wurde zuerst durch den Engländer Hatchett wahrgenommen, welcher 1801 der Londoner Societät Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusets in Nordamerika vorlegte, in welchem er ein neues, von ihm Columbium genanntes, Mineral entdeckt zu haben glaubte. — Ekeberg *) stellte 1802 Untersuchungen über die Yttererde an, und fand diese als Bestandtheil eines schwedischen Minerals (des Yttrotantalits), welches außerdem ein neues Metall enthielt; dieses entdeckte er auch noch in einem anderen schwedischen Mineral (dem Tantalit). Ekeberg nannte das Metall Tantalum, theils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologischen Benennungen billige, »theils um auf die Unfähigkeit desselben, mitten in einem Ueberfluß von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen«; ebenso gab er den eben angeführten Mineralien die noch jetzt gebräuchlichen Namen. — Das Columbium sowohl wie das Tantal wurden in den nächstfolgenden Jahren nicht weiter untersucht, in den chemischen Lehrbüchern aber als verschiedene Metalle aufgeführt, bis Wollaston 1809 zu zeigen suchte, daß die von Hatchett und Ekeberg untersuchten Mineralien denselben eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, und daß also Columbium und Tantal identisch seien. — Das reine Tantalmetall stellte Berzelius zuerst 1824 aus dem Fluortantal-Fluorkalium mit Kalium dar; früher, seit 1815, wo Berzelius in Gemeinschaft mit Gahn und Eggertz eine größere Arbeit über die tantalhaltigen Mineralien publicirt hatte, war irrthümlich die niedrigste Oxydationsstufe des Tantals für dies Metall selbst gehalten worden. Bekannt ist, daß H. Rose in neuester Zeit das Tantal in einigen Mineralien von einem seither übersehenen Metall, dem Niobium, begleitet fand, welches nach Berzelius' Vermuthung Hatchett's Columbium ist.

Wolfram.

Die Erkenntniß des Wolframmetalls leitete sich ab aus der genaueren Untersuchung der als Tungstein und Wolfram benannten Mineralien.

*) Andreas Gustav Ekeberg war 1767 zu Stockholm geboren; sein Vater war Capitän in der schwedischen Marine. Er wurde zu Calmar erzogen und studirte von 1784 an in Upsala, wo er 1788 promovirte. Nach einem Aufenthalte in Berlin (1789) widmete er sich hauptsächlich der Chemie und wurde 1794 Docent dieser Wissenschaft zu Upsala, wo er 1803 starb. Er hat nur wenig publicirt; seine Mittheilungen sind fast alle mineralogisch-analytischen Inhalts.

Frühere Ansichten über Scheelit und Wolfram.

Der Tungstein (oder, wie er später benannt wurde, Scheelit) wurde früher allgemein den »weißen Zinngraupen« zugezählt. Daß dies irrig sei, erkannte Cronstedt, welcher dieses Fossil in seiner Mineralogie 1758 als Tungsten (zu deutsch Schwerstein) unterschied und ihn zu den Eisenerzen rechnete; nach ihm sollte dieser Stein bestehen aus Eisenkalk, der mit einer unbekannten Erdart innig verbunden sei. — Gleiche Unsicherheit herrschte über den Wolfram (lupi spuma heißt dies Mineral in Agricola's Schrift de natura fossilium). Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zählten die meisten Mineralogen auch dieses Fossil zu den Zinnerzen, und glaubten, in ihm sei außer Zinn noch Eisen und Arsenik enthalten; Wallerius zählte ihn zu den Eisenerzen, Cronstedt hielt ihn 1758 für eine mit wenig Zinn und Eisen vermischte Braunsteinart, J. G. Lehmann leitete 1761 in seiner »Probirkunst« aus seinen analytischen Versuchen die Folgerung ab, der Wolfram bestehe aus einer glasachtigen Erde, aus Eisen und wenig Zinn. Ein östreichischer Chemiker, J. G. Kaim, behauptete 1770 in einer Dissertatio de metallis dubiis, aus dem Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall gewonnen zu haben; seine Versuche erwiesen sich aber als ungenau, und sein vermeintlicher Wolframkönig hatte nichts mit dem eigentlichen Wolframmetall gemein (ebenso unsichere Resultate gaben Kaim's Versuche über vermeintlich aus Wasserblei, Braunstein und anderen Mineralien erhaltene Metalle).

Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen.

Scheele zeigte 1781 von dem Tungstein, daß er eine Verbindung aus Kalkerde und einer eigenthümlichen Säure sei; Bergman sprach sich in demselben Jahre dahin aus, diese Säure sei ein Metallkalk, wobei er sich hauptsächlich auf das große specifische Gewicht derselben, auf ihre Fällung durch Blutlaugensalz und auf ihr Vermögen, Glasflüsse zu färben, stützte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder Juan Joseph und Fausto d'Elhujar (unrichtig wurden sie öfters de Luyart geschrieben), daß in dem Wolfram dieselbe Säure wie in dem Tungstein enthalten sei, nur in jenem an Eisen und Mangan gebunden. Es gelang ihnen zugleich, das Metall aus dieser Säure, welche als Tungstein- oder Wolframsäure bezeichnet wurde, zu reduciren. Das Metall selbst wurde als Tungstein- oder Wolframmetall benannt, von deutschen Naturforschern (zuerst von Werner) bald nach seiner Entdeckung auch als Scheel.

Molybdän. Frühere Bedeutung des Wortes Molybdän.

Lange Zeit hindurch wurde das Mineral, in welchem man zuerst das Molybdän als ein eigenthümliches Metall erkannte (Wasserblei oder Molybdänglanz) mit anderen Fossilien verwechselt. Was bei Dioskorides Molybdän genannt wird, scheint vorzüglich Bleiglätte gewesen zu sein; es bilde sich in den Oefen, wo man Gold und Silber darstelle (reinige), auch komme es natürlich vor; allein die Kennzeichen, die von letzterem angegeben werden, sind ganz unbestimmt. (Die Bezeichnung Molybdän geht zunächst auf eine bleihaltige oder bleiartige Substanz; μόλυβδος, Blei.) Bei Plinius scheint unter Molybdän auch Bleiglanz verstanden zu sein. Est et molybdaena, quam alio loco galenam vocavimus, vena argenti plumbique communis, sagt er, beschreibt aber weiter die Eigenschaften, welche Dioskorides dem, was er Molybdän nannte, beilegte.

Bei den Alten also geht die Bezeichnung Molybdän unbestimmt auf verschiedene bleihaltige Substanzen, Bleiglätte, Bleiglanz, Bleierz im Allgemeinen. Später legte man die Bezeichnung zunächst dem Bleiglanz bei, und den Mineralien, welche, ähnlich wie dieser, abfärben. Man benannte diese mit dem griechischen Namen Molybdän oder Molybdoid, oder mit der lateinischen Uebersetzung Plumbago, oder deutsch, um sie von dem eigentlichen Blei zu unterscheiden, Wasserblei oder Reißblei. Diese Bezeichnungen trugen sich namentlich auf den Molybdänglanz und auf den Graphit über; auch das Schwefelantimon wurde damit verwechselt, wie man daraus schließen kann, daß das Reißblei in dem 16. Jahrhundert manchmal mit dem Namen des Schwefelantimons (stimmi, vergl. Theil III. Seite 290) belegt wurde; ebenso scheint der Braunstein nur wegen seiner abfärbenden Eigenschaften von Linné molybdaenum magnesii genannt worden zu sein. Die Verwechselung zwischen Molybdänglanz und Graphit dauerte lange fort; selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasserblei anstellte, hielt beide Mineralien noch für identisch; er zeigte eigentlich nur, daß darin kein Blei enthalten sei, urtheilte aber, das Wasserblei bestehe aus einer kalkartigen Erde, einigen Eisentheilchen und etwas Vitriolsäure. Der Schwede Quist behauptete 1754 von dem Wasserblei, es enthalte außer Eisen auch Zinn, vorzüglich aber Schwefel; auch er unterschied noch nicht das Wasserblei von dem Graphit.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Den Unterschied dieser beiden Mineralien bewies zuerst Scheele in einer Abhandlung über das Wasserblei (Molybdaena) 1778, und einer andern über das Reißblei (Plumbago) 1779 (über die letztere wurde Theil III.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Seite 290 berichtet). Scheele zerlegte das Wasserblei oder den Molybdänglanz mittelst Salpetersäure; er erhielt Schwefelsäure und eine eigenthümliche weiße Erde (Molybdänsäure), von welcher er annahm, sie bilde mit Schwefel das Wasserblei. Er erkannte, daß diese weiße Erde eine Säure sei; er nannte sie acidum molybdaenae. Scheele'n gelang es nicht, diese Erde zu metallisiren. Bergman äußerte jedoch 1781, die Molybdänsäure möge ein Metallkalk sein, indem er sich auf die S. 78 bei der Wolframsäure angeführten Gründe stützte; und in seiner Sciagraphia regni mineralis 1782 berichtete er, Hjelm habe die Reduction der Molybdänsäure wirklich ausgeführt. Doch wurden die genügenden Versuche des letzteren erst um 1790 bekannt.

Das Gelbbleierz (gelben Bleispath aus Kärnthen) untersuchte zuerst Jacquin der Aeltere 1781; er ließ unbestimmt, mit welchen Körpern das Blei in ihm enthalten sei. 1790 wurde eine Analyse von Salzwedel publicirt, wonach der gelbe Bleispath Tungsteinsäure enthalten sollte, und nun hielt man allgemein dies Mineral für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Vanadium.

A. v. Humboldt theilte 1803 von Mexiko aus an das französische Nationalinstitut die Nachricht mit, der dortige Professor der Mineralogie Del Rio habe 1801 ein neues Metall in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko entdekt, welches sich dadurch auszeichne, daß seine Salze im Feuer und in Säuren schön roth würden, weshalb es Erythronium (ἐρυθρός, roth) genannt worden sei. Collet-Descotils erklärte dagegen 1805 jenes Mineral für chromsaures Bleioxyd, und Del Rio trat selbst dieser Ansicht bei. 1830 entdeckte Sefström zu Fahlun in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, welches er Vanadium nannte, nach Vanadis, einem Beinamen der nordischen Göttin Freya. Berzelius hauptsächlich untersuchte die chemischen Verhältnisse des neuen Metalls. Wöhler fand, noch 1830, daß Del Rio's Entdeckung gegründet gewesen war, und jenes mexikanische Bleierz vanadinsaures Bleioxyd ist.

Der sibirische rothe Bleispath, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Chroms hinführte, scheint erst um 1766 bekannt geworden zu sein, in welchem Jahre J. G. Lehmann ihn in einem an Buffon gerichteten Sendschreiben de nova minerae plumbi specie crystallina rubra beschrieb. Ueber die Mischung dieses Minerals wurde längere Zeit nichts Sicheres bekannt, und selbst mineralogisch mochte dasselbe nicht gehörig festgestellt sein, da Pallas in seiner Reisebeschreibung anführt, der sibirische rothe Bleispath enthalte auch Schwefel, Arsenik und Silber. Vauquelin untersuchte dieses Fossil schon 1789 gemeinschaftlich mit Macquart, welcher es aus Sibirien mitgebracht hatte; sie glaubten darin Blei, Eisen, Thonerde und einen großen Sauerstoffgehalt (38 Procent) zu finden. 1797 nahm Vauquelin die Analyse dieses Minerals nochmals vor, und fand jetzt darin das Blei an eine eigenthümliche Säure gebunden, welche sich als ein Oxyd eines neuen Metalls erwies; dieses Metall erhielt den Namen Chrom (χρῶμα, Farbe), weil seine Verbindungen alle ausgezeichnet gefärbt sind. Gegen das Ende des Jahres 1797 wurden Vauquelin's Untersuchungen bekannt; gleichzeitig zeigte Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalls in dem sibirischen rothen Bleispath an.

Chrom.

Vauquelin stellte die Chromsäure (unrein), das grüne Chromoxyd und das metallische Chrom dar. Er entdeckte das Vorkommen dieses Metalls (1798) in dem Smaragd und in dem Spinell; in dem Serpentin wies es V. Rose der Jüngere 1800 nach. Im Chromeisenstein fand es zuerst Tassaert 1799; er hielt das Mineral für chromsaures Eisen, erst Laugier zeigte 1805, daß das Chrom als Oxyd darin enthalten ist und erst bei der Analyse in Säure übergeht.

Brandenburg, Apotheker zu Polotzk in Rußland, suchte 1812 und 1817 zu beweisen, daß es keine wahre Chromsäure gebe, sondern daß die Verbindungen, welche man bisher für chromsaure gehalten hatte, aus einem Metalloxyd, einem gelben Chromoxyd und einer der bekannten Mineralsäuren zusammengesetzt seien. W. Meißner, Apotheker zu Halle, und Döbereiner widerlegten ihn 1818.

Den Chromalaun erhielt zuerst, durch Zufall, der Graf A. Moussin-Puschkin (1800); er hatte Chromeisenstein mit Salpeter geglüht und sodann Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt; die (bei dem Filtriren durch das Papier oder sonst irgendwie chromoxydhaltig gewordene) Auflösung setzte Krystalle von Chromalaun ab.

Uran.

Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eisenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herschel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi schlug in seiner Uebersetzung von Macquer's chemischem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denselben Bestandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als dessen Bestandtheile Bergman Salzsäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranoxydhydrats) mit reducirenden Substanzen erhielt, für metallisches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zusammensetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium untersuchte, Arfvedson (1822), Berzelius selbst (1823), und welche Chemiker sonst über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranoxydul sei, und das wahre Metall darstellen lehrte.

Mangan. Braunstein; Bekanntwerden u. Benennung desselben.

Die Entdeckung des Mangans leitete sich aus der Untersuchung des Braunsteins ab. Dieses Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteisen verwechselt. Nur durch diese Annahme läßt sich wenigstens erklären, wie Plinius, der wiederholt angiebt, daß man vorzüglich farbloses Glas zu machen suche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch seine Ausdrucksweise, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunstein gemeint ist. (Mox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, sagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glases berichtet hat.) Uebrigens unterscheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er sagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eisen anzuziehen), mag vor-

zugsweise Braunstein gewesen sein. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius alabandicus heißt und von welchem dieser sagt: liquatur igni et funditur ad usum vitri, gleichfalls für Braunstein erklärt. (In späterer Zeit wird deshalb alabandicus manchmal zur Bezeichnung des Braunsteins gebraucht; auch die Bezeichnung siderites oder siderea, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunstein bezogen.)

Braunstein; Bekanntwerden u. Benennung desselben.

Ueber den Ursprung des Wortes Magnet ist nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von Magnesia, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von Magnes, als dem Namen dessen, der zuerst seine Wirkung auf Eisen beachtet habe. Gewiß ist aber, daß die früheren Benennungen für den Braunstein mit denen für den Magnet identisch waren. Später mußte man auf den Unterschied des Magnets von dem Braunstein aufmerksam werden, und in Plinius' Unterscheidung zweier Geschlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als magnes oder magnesius lapis, der Braunstein hingegen als magnesia bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen spricht von diesem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in seinem Werke de mineralibus: Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam. Im 15. Jahrhundert kommt der deutsche Name Braunstein vor; Basilius Valentinus nennt in seinem letzten Testament »den Braunstein, daraus man Glaß und Eisenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eisenerz (»oft verwandelt er« [der Eisenstein] seine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glaßköpff, haematiten, Braunstein, Osemund, Bolus, mit sammt dem Rötelstein und Eisenschaal, die alle noch des Eisens Natur an sich nehmen,« sagt er in derselben Schrift). Neuere lateinische Wörter möglichst vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in seiner Schrift de re metallica den Braunstein wie den Magnet, und hält auch beide für identisch; wo er über die Glasbereitung handelt, sagt er: Adjiciatur minuta magnetis particula; certe singularis illa vis nostris etiam temporibus, aeque ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit. Mehrere Schrift-

Braunstein; Bekanntwerden u. Benennung desselben.

steller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunstein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italienischer Arzt, welcher in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein Speculum lapidum schrieb: Alabandicus — — est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati (gleichfalls italienischer Arzt, geboren 1541, gestorben 1593) sagt in seiner Metallotheca: Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magonizet (soll heißen schwarz glasirt). — — Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum suapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Cardanus sagt in seiner Schrift de subtilitate (1553): Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo. So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganesium hervorging, neben der älteren Magnesia in Gebrauch, und verdrängten allmälig die letztere (siehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptsächlichsten Anwendung des Braunsteins hergenommenen Benennungen sapo vitriariorum, savon du verre oder des verriers, Glasseife und ähnliche sind.

Ansichten über seine Zusammensetzung.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie der Braunstein stets zu den Eisenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen selbst damals nur wenige theilten, beging Libavius in seiner Abhandlung de natura metallorum, wo er das Antimon mit dem Braunstein verwechselte, und selbst das aus dem ersteren zu erlangende Metall Magnesia nannte.) Erst Pott, welcher 1740 sein »examen chymicum magnesiae vitrariorum, Germanis Braunstein« publicirte, zeigte, daß das Eisen nicht zu den Bestandtheilen des Braunsteins gehört. Er stellte mehrere Mangansalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er schloß aus seinen Versuchen, der Braunstein bestehe aus einer gewissen alkalischen Erde, welche der Alaunerde sehr ähnlich sei und aus den Auflösungen des Braunsteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen werde (es war das Manganoxydulhydrat), und aus einem zarten Phlogiston, welches sich aus der äußeren metallischen Farbe des Braunsteins und aus den Farben, die der Braunstein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein bläulich-weißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung.

Braunstein. Ansichten über seine Zusammensetzung.

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Beweise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbaren habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desoxydation erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganoxydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe.

Entdeckung des Braunsteinmetalls.

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia)

Benennung desselben.

Benennung des Braunsteinmetalls.

und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den ersteren leicht Verwechselungen veranlassen konnte, benannte man bereits den Braunstein ziemlich allgemein als Manganesium; so in der französischen, englischen und italienischen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterschieden. In der Nomenclatur, welche die französischen Antiphlogistiker 1787 aufstellten, wurde das neue Metall Manganesium genannt, aber ihre Anhänger in Deutschland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magnesium bei, und erst im Anfang des jetzigen Jahrhunders findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutschen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeschlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein vergl. Theil III. S. 202.

Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas.

Das oben Mitgetheilte ergiebt, wie alt die Anwendung des Braunsteins zur Bereitung farblosen Glases ist. Die aus Mercati's und Cardanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß schon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunstein könne nicht allein das Glas entfärben, sondern auch färben. Porta, Libavius u. A. empfahlen ihn schon zu jener Zeit, um amethystfarbige Glasflüsse zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunstein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Ansichten, nach welchen man sich früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf Glas erklärte, waren hauptsächlich folgende. So lange man noch den Braunstein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenschaft, die Farben der Gläser wegzunehmen (so Westfeld 1767); Scheele war der Ansicht, die Farbe des gemeinen Glases rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er diese wegnehme, mache der Braunstein das Glas farblos und werde dadurch zugleich seiner Farbe beraubt (ebenso wie er phlogistisirt farblose Lösungen gebe). Recht künstlich war die durch einen Franzosen, Herrn von Montamy, in seinem Traité des couleurs pour la peinture en email 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glases durch Braunstein darauf beruhen sollte, daß dieser die dunkle Färbung des Glases vermehre; dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müsse also weniger gefärbt erscheinen. Dieser Erklärung stimmten mehrere seiner Lands-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und sinnreich. Bei mehreren der ersten Anhänger der antiphlogistischen Theorie findet man gleichzeitig die Ansicht ausgesprochen, der Braunstein entfärbe das Glas durch Oxydation der färbenden Substanzen.

Vorkommen des Mangans.

Scheele gab schon in seiner Abhandlung über den Braunstein (1774) an, der Hauptbestandtheil desselben sei auch in Pflanzenasche gewöhnlich enthalten. In demselben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheisenstein häufig Mangan enthält, und später (1781) suchte er den Gehalt des Gußeisens, Schmiedeeisens und Stahls an Mangan genauer zu bestimmen, ohne daß er aber zu richtigen Resultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eisen von Mangan zu trennen, bestanden darin, entweder über das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyd Salpetersäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit starkem Essig oder verdünnter Salpetersäure das Mangan aufzulösen, oder die Auflösung des Eisens und Mangans durch Blutlaugensalz zu fällen und durch vieles Wasser den Manganpräcipitat von dem eisenhaltigen Niederschlag zu trennen. Richter schlug 1791 zur Trennung das neutrale weinsteinsaure Kali vor, Vauquelin versuchte 1799 zur Trennung beider Metalle saures kohlensaures Kali, Klaproth brachte zuerst, nach Gehlen's Vorschlag, 1802 bernsteinsaures Natron zu diesem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hisinger fanden 1806, daß auch benzoesaure Salze dazu dienen können.

Trennung desselben vom Eisen.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Das schwefelsaure Manganoxydul stellte Scheele dar und unterschied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunsteins verwechselt hatten. So hielt Pott in seiner Lithogeognosie den Braunsteinvitriol für etwas dem Alaun sehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Westfeld in seinen »mineralogischen Abhandlungen« 1767; es war hauptsächlich diese Verwechselung, welche viele Naturforscher die Alaunerde als einen Bestandtheil des Braunsteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechselten mehrere Chemiker den Braunsteinvitriol mit dem Bittersalz; so findet man in Crell's Zeitschriften Abhandlungen von Ilsemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieser Irrthum begangen und in Folge dessen die Bittererde für einen Bestandtheil des Braunsteins angenommen wurde.

Oxyde des Mangans.

Daß der Braunstein phlogistisirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte schon Scheele, und gab damit zu der Erkenntniß Anlaß, daß verschiedene Oxydationsstufen des Mangans existiren. Diese verschiedenen Oxydationsstufen genauer zu unterscheiden, ver-

suchte zunächst John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedson. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff betrifft, so will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Mangansäure und Uebermangansäure vorausgingen.

Mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magnesia (des Braunsteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entstehe dadurch eine Masse, welche aufgelöst zuerst purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er scheint also zunächst übermangansaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunstein, so daß die geschmolzene Masse eine anfänglich grüne Lösung gab. In einer anonymen alchemistischen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfasser Jacob Waiz gewesen sein soll) findet sich folgende Stelle: »Im Piemontesischen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche ist grauschwarz, das Glas wird davon purpur- und amethystfarb. Mit Salpeter geschmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, ist grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und rosenroth«. Als eine neue Beobachtung beschrieb dieselbe Erscheinung Pott in seiner Abhandlung über den Braunstein (1740), wo er angab, die Auflösung sei erst grün, dann werde sie blau und purpurroth, und sie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung auf's Neue, wenn man sie schüttle. Scheele machte gleichfalls bei seiner Untersuchung des Braunsteins (1774) darauf aufmerksam; er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflösung des Braunsteins in Kali sei eigentlich blau, in Kali fein suspendirter Braunstein lasse die Flüssigkeit roth erscheinen, die Auflösung von Braunstein in Kali sei grün, wenn gelber Eisenkalk zugemischt sei. Die erste Lösung der Masse, die aus rohem Braunstein mit Salpeter zusammengeschmolzen ist, sei also wegen ihres Eisengehaltes grün; so wie sich das Eisen absetze, werde sie blau; präcipitire man den Braunstein, indem man die Lösung an der Luft Kohlensäure anziehen lasse oder eine andere Säure zusetze, so müsse nun die Flüssigkeit roth erscheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineralisches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunstein und Salpeter in Gebrauch; schon seit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganische Substanz, welche Farbenwechsel zeigt, als mineralisches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde.

Mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Oxydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen σανδαράχη und ἀῤῥενικόν oder ἀρσενικόν; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

jenes scheint nach seiner Beschreibung vorzüglich Auripigment, dieses Realgar gewesen zu sein; wenigstens giebt er von dem Arsenik an, das beste sei *χρυσίζον τῇ χρόᾳ*, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor *τὴν κατακορῆ πυῤῥὰν, κινναβαρίζουσαν τὴν χρόαν*, die gesättigt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemischer Beziehung berichtet er nur, man röste das Arsenik, indem man es in einem irdenen Geschirr erhitze, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenschaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entstehenden Körpers sagt Dioskorides nichts, ebensowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälschte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch schon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine bestimmte Kenntniß des weißen Arseniks oder der arsenigen Säure findet sich zuerst bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften wird dieser Körper von dem Schwefelarsenik nicht durch einen besonderen Namen unterschieden, sondern nur als sublimirter Arsenik bezeichnet; es scheint, daß Geber die arsenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarseniks und durch Auffangen dessen, was dabei sublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieser Sublimat sei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entstanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, sagt er in seiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterscheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arsenik citrinum et rubeum. Vollständiger unterschied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in seiner Abhandlung über den Arsenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift sich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte diese Schrift Avicenna zugeschrieben wird) gelben, rothen und weißen Arsenik, und macht auch auf die giftigen Eigenschaften des letzteren und seines Sublimats aufmerksam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arsenik ist allen abendländischen Alchemisten bekannt. Im 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus über den Arsenik im Allgemeinen in seiner »Wiederholung

des großen Steins der uralten Weisen«: »In seiner Farbe ist der Arsenicus weiß, gelb und roth; er wird sublimirt für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier. Allein so er durch Salz und den Martem (Eisen) aufgetrieben wird, ist er durchsichtig wie ein Krystall anzusehen.«

Wie der Arsenik eine Bezeichnung für ein hypothetisches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Frühere Ansichten über die chemische Natur des (weißen) Arseniks

Ueber die Constitution des Arseniks (wir müssen dies Wort vorerst noch in der unbestimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten sehr lange viele Chemiker dieselbe aber gleich irrige Ansicht, er sei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es scheinen zu dieser Meinung Beobachtungen an Schwefelarsenik geführt zu haben, und später die Wahrnehmung, daß der Arsenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So sagt schon Geber, der Arsenik sei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenso Avicenna. Später gab man genauer an, der Arsenik bestehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius sagt um 1600 in einer Abhandlung de natura metallorum: Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro pauco et spiritu salis. N. Lemery meint in seinem Cours de chymie (1675): L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soulfre et de quelques sels caustiques. Ernstlich bestritt Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arsenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich sei. — Auch spätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arsenik seien salzartige Stoffe enthalten; namentlich schien ihnen die Auflöslichkeit desselben in Wasser dieses anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzsäure darin enthalten sein; in Neumann's medicinischer Chemie (1749) ist die Ansicht ausgesprochen, er enthalte Schwefelsäure; der Bergrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in seinen Anmerkungen zu Baumé's Abhandlung vom Thon, in dem Arsenik befinde sich eine mit Salz- und Vitriolsäure genau verbundene kieselartige Erde.

Bekanntwerden des metallischen Arseniks.

Früher erscheint indeß auch schon die richtigere Meinung, der Arsenik sei eine metallische Substanz, sowie auch die Metallisation des gemeinen Arseniks schon lange bekannt ist. In Geber's Schrift de fornacibus

Bekanntwerden des metallischen Arsenits.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher sich über die Bereitung dieses Präparats, oder ob es wirklich regulinischer Arsenik war, nichts entscheiden läßt. Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus von der Metallisation des Arseniks in seiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Basilius Valentinus den Arsenik als eine Abart (einen Bastard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Quecksilber und Antimon; »der Arsenicus ist dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundschaft zugewandt«, sagt er in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künstlern in viel Weg verendert wird und verkert, etwan in ein metallisch Arth,« und ebendaselbst nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metallisch prepariert sei«. Im 17. Jahrhundert schreibt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) vor, regulinischen Arsenik durch Erhitzen von weißem Arsenik mit Pottasche und Seife darzustellen. Becher betrachtet in seiner Physica subterranea (1669) den weißen Arsenik als etwas metallisches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochsalz stecke, scheint Salzsäure verstanden zu sein, welche Becher in allen flüchtigen metallischen Substanzen annahm, so z. B. unrichtig im Quecksilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen; so nennt er auch das Quecksilber einen flüssigen Arsenik, und betrachtet das Quecksilber und die Hornmetalle als Arsenikarten. — Den Arsenikkönig sicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzustellen, lehrte zuerst J. F. Henckel in seiner Pyritologia 1725. Diese Methode beschrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upsaler Akademie für 1733 Beweise dafür gab, daß der regulinische Arsenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müsse, dessen Kalk der weiße Arsenik sei. Diese Ansicht unterstützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arsenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgesetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Ansicht, der Arsenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arsenik wurde von nun an

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wenngleich noch einzelne Ansichten über die Constitution und die künstliche Zusammensetzung des ersteren geäußert wurden, welche an Becher's und seiner Zeitgenossen Meinungen erinnern, so fanden sie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkschriften der Petersburger Akademie für 1782, Arsenik sei Schwefel oder Salzsäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arsenik sei der Geist des gemeinen Schwefels, aber durch Salzsäure oder das metallische Mittelsalz derselben in seinen besondern Zustand versetzt.)

Vorkommen des Arseniks.

Hinsichtlich des Vorkommens des Arseniks wurden die ältesten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man schon früher Beobachtungen, welche auf einen Arsenikgehalt hätten schließen lassen können; so sagt Albertus Magnus in seiner Schrift de rebus metallicis von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung Marchasita zusammenfaßt (Kiese im Allgemeinen), sie enthalten zweierlei Substanzen, Schwefel, und sodann eine andere Substanz, vermöge welcher sie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; diese zweite Substanz hält er aber für etwas Mercurialisches. Bekannter muß zu Basilius Valentinus' Zeit der Arsenikgehalt vieler Erze gewesen sein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung »Hüttenrauch« für den weißen Arsenik dafür spricht, daß man damals schon die bei dem Rösten arsenhaltiger Erze entweichende Substanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arsenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinste im Handel vorkommende Malacca-Zinn bestehe etwa zum achten Theile seines Gewichts aus diesem Gift. (Schon C. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meisten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arsenikalisch zu sein schien.) Marggraf's Methode, das Arsenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswasser, das mit Salmiak bereitet war, auflöste. Blieb ein Rückstand, so wurde dieser als Arsenik betrachtet, und die Krystalle, welche sich bei dem Abdampfen und Erkalten der Lösung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arsenik, denn auf Kupfer erhitzt machen sie einen weißen Fleck und verursachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben sie einen Sublimat, der für Schwefelarsenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlassung, daß in Paris eine Commission, bestehend

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergesetzt wurde, den Arsengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Resultate wurden 1781 publicirt; auch sie gaben zwar an, Arsenik gefunden zu haben, aber höchstens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Besorgnisse, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beseitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arsengehalt der meteorischen Massen wurde schon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteorischen) Eisenmasse von Aachen Arsenik fand, was durch Stromeyer bestätigt wurde.

Kennzeichen des Arseniks.

Die Eigenschaft des Arseniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigste Kennzeichen des ersteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und *περὶ χρυσοποιΐας πράξεις ἔννεα* (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) schrieb, ist der erste, welcher jener Eigenschaft des Arseniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt sie gleichfalls; in seiner Summa perfectionis magisterii sagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (medicina Venerem dealbans), Quecksilber und Arsenik; sublimirter Arsenik mit Kupfer erhitzt färbe dieses weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arsenik metallisch darzustellen?) wohl erfahren sei. Auch könne man den Arsenik zuerst mit Silber verbinden und dann die Mischung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (dealbat enim peculiose). Diese Eigenthümlichkeit scheint man aber sehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße silberhaltige Kupfer geradezu für Silber; so meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarsenik (auripigmentum in album sublimatum) mit Kupfer verbinde und der Mischung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zusetze. Doch wußte schon Albertus Magnus, daß diese alchemistische Verwandlung des Kupfers in Silber nur scheinbar ist, und daß in starker Hitze sich der Arsenik vom Kupfer trennt; arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis, ist sein Urtheil in der Schrift de rebus metallicis.

Andere Reagentien auf Arsenik wurden erst spät gesucht, nachdem man sich lange mit den trügerischsten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

oben angeführte Untersuchung Marggraf's über den Arsengehalt des Zinns, und noch in den chemischen Werken um 1780 ist als Kennzeichen einer stattgehabten Arsenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verstorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arsenik in Substanz, der sich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entstehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen lasse. Unter denjenigen, welche sich zuerst bestrebten, den Arsenik mit größerer Sicherheit nachzuweisen, ist vorzüglich Hahnemann zu nennen, welcher in seiner Schrift »über die Arsenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arsenik, wo solcher zu vermuthen sei, in Auflösung zu bringen, und ihn hierin mittelst Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak nachzuweisen. — Die längere Zeit hauptsächlich angewandte Methode, den Arsenik aus Theilen des menschlichen Körpers durch Kochen derselben mit verdünntem Kali in Auflösung zu bringen, gab zuerst V. Rose der Jüngere 1806 an.

Kennzeichen des Arseniks

Nachdem man den regulinischen Arsenik als ein eigenthümliches Metall anerkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie den weißen Arsenik als einen chemisch unzerlegbaren Körper, das Arsenikmetall als die Verbindung desselben mit Phlogiston. Daß sich der weiße Arsenik mit wässerigen Alkalien verbinde, zeigte Macquer 1746 und 1748; er nannte die so entstehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arseniklebern, was an die früheren Ansichten erinnert, wo man den weißen Arsenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieser Verbindungen vergl. unten.

Arsenigs. Salze.

Später entdeckte man, der weiße Arsenik sei nicht vom Phlogiston gänzlich befreit, sondern er könne noch mehr dephlogistisirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntschaft mit arseniksauren Verbindungen läßt sich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arseniksäure selbst darstellen lernte. Schon Paracelsus erhitzte den weißen Arsenik mit Salpeter, und wandte das entstehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. Libavius lehrte in seiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arsenik mit seinem doppelten Gewicht Salpeter gemischt nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Masse soll darin so stark erhitzt werden, ut instar butyri in lebete resideat; refrigeratum albescet. Auch van Helmont wußte, daß weißer Arsenik mit Salpeter

Arseniksäure und ihre Verbindungen.

Arsenitsäure und ihre Verbindungen.

zu einem feuerfesten Salze vereinigt werden könne. N. Lemery beschreibt in seinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arseniksaurem und schwefelsaurem Kali mit überschüssigem Alkali bestand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arsenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entstehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in seinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit weißem Arsenik zu bereiten, aber er untersuchte den Rückstand in der Retorte nicht. Macquer entdeckte 1746, daß in diesem Rückstande ein eigenthümliches krystallisirbares Salz enthalten sei, welches er sel neutre arsenical, arsenikalisches Mittelsalz, nannte; 1748 stellte er auch das arseniksaure Natron dar. In seinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei starker Erhitzung des weißen Arseniks mit (unreiner?) Vitriolsäure habe er einen feuerfesten glasartigen Rückstand erhalten, welcher an der Luft langsam zu einer starken Säure zerflossen sei. Er hatte hier vielleicht Arseniksäure *), allein ohne sie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten ist, obgleich damals bereits Scheele die Entdeckung dieser Säure gemacht hatte. Scheele beschrieb 1775, wie der weiße Arsenik noch weiter dephlogistisirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arsenik und Wasser Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arseniks mit Königswasser. Er nannte den entstehenden Körper Arseniksäure und beschrieb seine Salze und sein Verhalten zu anderen Substanzen vollständig.

---

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendish über seine chemischen Arbeiten führte, und das theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendish bereits um 1764 die Arseniksäure sehr genau kannte. Er stellte sie dar durch Erhitzen des weißen Arseniks mit starker Salpetersäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen festen Körper, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, wenig Wasser zur Lösung brauchte, sich als eine ziemlich starke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (Macquer'sche) Mittelsalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arseniksäure, als er arsenige Säure angewandt hatte, und schloß, dies rühre von der Aufnahme von Wasser her, denn von der Abwesenheit der Salpetersäure in der von ihm dargestellten Arseniksäure überzeugte er sich durch einen besonderen Versuch. Er stellte noch mehrere Beobachtungen an dieser Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, sie enthalte weniger Phlogiston, als der weiße Arsenik. Von allen diesen Versuchen publicirte er aber nichts.

Verbindungen des Arsenik mit Schwefel.

Außer dem, was schon oben über die früheste Kenntniß des Schwefelarseniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schriftsteller der Alten, das Schwefelarsenik mache die Haare ausfallen. Die Mischung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu diesem Zweck länger in Anwendung zu sein scheint (das Rusma der Türken), lehrte unter den Abendländern zuerst Hieronymus Rosello (unter dem angenommenen Namen Alexius Pedemontanus) in seinem Werke de secretis (1557) bereiten. — Daß das Schwefelarsenik neben Schwefel weißen Arsenik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts; wie Becher in seiner Physica subterranea 1669 gemeint hatte: Auripigmentum arsenicum (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis, so wurde derselbe Körper noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur 1787 als oxyde d'arsenic sulfuré jaune bezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerstoff enthalten ist, zeigte erst Proust 1801.

Chlorarsenik.

Das Chlorarsenik entdeckte Glauber. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten die Vorschrift: »ex Arsenico et Auripigmento ein Butyrum oder dickes Oehl zu distilliren. — Gleicherweiß wie von dem Antimonio gelehret, also auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit Saltz und Vitriol ein dick Oehl distilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete, wie eben angegeben wurde, Butyrum Arsenici arseniksaures Kali.) Bald darauf findet sich das Chlorarsenik auch in N. Lemery's Cours de chymie (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Destillation gleicher Theile Arsenik und Aetzsublimat erhalte man eine ätzende Flüssigkeit, welche als huile corrosive d'arsenic oder beurre d'arsenic bezeichnet wird. Pott machte in seiner Dissertatio de auripigmento (1720) darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von weißem Arsenik der Proceß nicht gelinge, was Bergman in seiner Abhandlung vom Arsenik (1777) bestätigte. Die Darstellung aus arseniger Säure, Kochsalz und Vitriolöl ist schon in Leonhardi's Anmerkungen zu Macquer's chemischem Wörterbuche (1788) angegeben.

Arsenikwasserstoff.

Das Arsenikwasserstoffgas entdeckte Scheele 1775 bei seiner Untersuchung der Arseniksäure. Ließ er diese auf Zink einwirken, so erhielt er ein Gas, welches beim Verbrennen Arsenik absetzte; er erklärte es für entzündliche Luft (Wasserstoff), welche Arsenik aufgelöst halte. Proust zeigte 1799, daß es auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich

mit arseniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltende Metalle einwirkt.

Cadet's arsenikalische Flüssigkeit.

Die Arsenikverbindung, von welcher Bunsen's Untersuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, gestorben daselbst 1799) 1760 entdeckt. Dieser destillirte eine Mischung von gleichen Theilen weißen Arseniks und essigsauren Kali's; er erhielt eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbstentzündlichkeit er beobachtete. Diese Substanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüssiger Pyrophor bezeichnet.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Die Nomenclatur der Arsenikverbindungen war längere Zeit sehr verwirrt. Die ältesten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarsenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arsenige Säure und das metallische Arsenik. Für die erstere hat Basilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterschieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweise für den weißen Arsenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieser Zeit an fast ausschließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name stammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aetzsublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Substanzen spricht; und in seiner Abhandlung de scenastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et climiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus des Paracelsus Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an sich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die spätere alchemistische Ansicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengesetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken sollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arsenik wegen des Doppelsinns seines Namens (ἀῤῥενικόν, Arsenik, ἀῤῥενικός, männlich) zu einem für hermetische Arbeiten besonders gesuchten Material werden. Das Wort ἀῤῥενικόν kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche sich die Existenz einer solchen alchemistischen Ansicht zuerst nachweisen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieses Wort sind sehr verschieden; Libavius nennt in seiner Alchymia [1595] rosagallum, Räuschgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meisten dieser Benennungen gingen sowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarsenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem französischen orpiment machte man auch Operment) wurden bestimmter unterschieden. — Der weiße Arsenik hieß vorzugsweise Arsenik bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787), wo mit diesem Worte bezeichnet wurde, was bisher stets Arsenikkönig genannt worden war. Der weiße Arsenik hieß jetzt Arsenikoxyd; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerst als acide arsenieux. Die Arseniksäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung sogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gewesen ist. Die chemische Bearbeitung dieses Körpers beschränkte sich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Rösten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate desselben innerlich anzuwenden versuchte zuerst Basilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in seinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemische Geschichte dieses Metalls vollständiger gab, als sie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beispiel folgten Paracelsus und alle Jatrochemiker, so daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Jatrochemiker und der Anhänger der alten Galenischen Schule abgab. Es mußte hierdurch stets wieder die Aufmerksamkeit auf die Bereitung antimonialischer Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelsus herrschende Unsitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln strebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirksame Arzneien angepriesen wurden, als von irgend einer andern Substanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemisten seit Basilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen desselben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls

Antimon.

Antimon. nicht ermangelte. So war schon früh eine Unzahl von antimonhaltigen Arzneien in Gebrauch; nichts fruchteten dagegen die Verbote, welche die Partei der Galenisten von den Gerichten zu erlangen wußte oder selbst ausgehen ließ (wie denn 1566 das Parlament zu Paris allen dortigen Aerzten die Anwendung des Antimons und der daraus zu bereitenden Arzneien bei der Strafe des Verlustes ihres Rechts, Heilkunde auszuüben, untersagte, und 1603 die medicinische Facultät zu Paris dasselbe that, welches Verbot erst 1666 wieder zurückgenommen wurde), und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts dauerte eine wahre Manie fort, Spießglanzmittel zu erfinden und zu empfehlen. Von diesen mögen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche chemisch wichtige Verbindungen des Antimons sind, oder deren Bereitung mit der Erkenntniß solcher Verbindungen in Zusammenhang stand.

Schwefelantimon. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war dem Dioskorides und dem Plinius unter den Namen *στίμμι* und stibium bekannt; bei beiden wird wenig mehr darüber angegeben, als wie es in der Heilkunst äußerlich angewandt wurde. Von der in dem Orient herrschenden Sitte der Frauen, die Augenbraunen mit Schwefelantimon zu färben oder den Bogen der Augenbraunen zu vergrößern, hieß dasselbe nach Dioskorides auch *πλατυόφθαλμον* (die Augen erweiternd), *γυναικεῖον* (Weibern zukommend) u. a. Auf diese Anwendung des Schwefelantimons ist schon in dem alten Testamente hingewiesen; bei Ezechiel z. B., wo die septuaginta übersetzt haben: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμούς σου* (schminktest du deine Augen mit Spießglanz), und in dem 2. Buch der Könige, wo dieselbe Uebersetzung hat: *ἐστιμμίσατο τοὺς ὀφθαλμοὺς αὐτῆς* (sie schminkte ihre Augen mit Spießglanz), es rückt hiernach die erste Bekanntschaft mit dem Schwefelantimon in noch frühere Zeit zurück, vor die des Dioskorides. — Den arabischen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts ist gleichfalls diese Substanz bekannt; in den lateinischen Uebersetzungen Geber's wird sie als antimonium, bei anderen Arabern soll sie als Alkohol bezeichnet sein (die erwähnte Stelle aus Ezechiel heißt in der spanischen Uebersetzung: alcoholaste tus ojos). Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennt den Schwefelgehalt derselben (vergl. unten bei Antimonoxyd), und bald wird anerkannt, sie bestehe aus Schwefel und einem eigenthümlichen Metall. Libavius meint um 1600 in seiner Abhandlung de natura metallorum

Schwefelantimon.

noch ziemlich unbestimmt und alchemistischen Ansichten folgend: Antimonium est corpus durum terrestre, fragile, constans ex sulphure et arsenico turbido, et hydrargyro magis terreo. Triplex est; nigrum quod adhibent ad repurgandum aurum, et in quo plus est rubeae tincturae (Schwefel); album vel plumbeum quod est regulus ex illo eductus; et luteum vel suberoceum, quo utuntur magis ad medicinam. Richtigere Ansichten über den Schwefelgehalt des Antimons hatte Glauber (vergl. Theil II, Seite 302); N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675): L'antimoine est un mineral composé d'un soulfre semblable au commun, et d'une substance fort approchante du métal. Ausführlich zeigte Kunkel in seinem Laboratorium chymicum, der Schwefel des rohen Antimons sei ein ganz gemeiner Schwefel, und er lehrte ihn durch Behandlung des Minerals mit Schwefelsäure abscheiden; und auch Boerhave zählte in seinen Elementis chemiae (1732) das rohe Antimon unter die semimetalla sulphurea (Schwefelmetalle).

Die aus Libavius angeführte Stelle zeigt, daß man damals in dem rohen Antimon auch einen mercurialischen Bestandtheil annahm; dieser Ansicht huldigten sogar noch hundert Jahre später Becher, Kunkel und Boyle (vergl. über den mercurialischen Bestandtheil der Metalle im dritten Theile S. 100 f.). Schwieriger ist es, anzugeben, wann die ältere alchemistische Annahme von arsenikalischen Bestandtheilen des rohen Antimons in die richtige Wahrnehmung überging, daß dies Mineral meist arsenikhaltig ist. Von einem Arsengehalt redet in der oben mitgetheilten Stelle schon Libavius, und Angelus Sala sagt in seiner Anatomia antimonii (1617), bei dem Gebrauch von Arzneimitteln, die aus Spießglanz bereitet seien, müsse man hauptsächlich wegen des Arsenikgehaltes des letzteren sehr vorsichtig sein.

Wo bis zur Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) Stibium oder Antimonium ohne weiteren Beisatz gebraucht wird, ist stets die Schwefelverbindung zu verstehen. Die Benennung Spießglas (neuer ist Spießglanz) findet sich im 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus, und geht auf die stengliche Form der am häufigsten natürlich vorkommenden Antimonverbindungen. Von jener Zeit an kommt auch die Bezeichnung Antimonium vor. Man findet mitunter angegeben, dieser Name sei davon abgeleitet, daß Basilius seine Spießglanzpräparate zuerst an seinen Klosterbrüdern probirt habe, für welche die Wirkung so ungünstig gewesen sei, daß

Schwefelantimon. er den Spießglanz selbst antimoine (man sieht, daß die Erklärung von einem Franzosen versucht wurde) genannt habe. Basilius selbst sagt aber in seinem Triumphwagen des Antimonii: »Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materia etwas sage, so soll man das oder dieses wissen, daß diese Materia von den Arabern ist in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Asinat; die Chaldäer habens Stibium intitulirt. In der lateinischen Sprache hat man es bis auf den jetzigen schwebenden Tag Antimonium geheissen. Die sich aber der unsern deutschen Muttersprach allein einfältig beflissen, haben dieselbe Materia für ein Spießglas ausgerufen zu nennen, aus denen Ursachen, weil solche Materia spießig und ein Glas daraus zu machen ist.« Wenn man auch dem Basilius hier nicht Alles glauben darf, so erscheint doch das als gewiß, daß er den Namen antimonium nicht aus jener Ursache zuerst gegeben hat. Außer den oben dafür angegebenen anderen Namen finden sich bei den Alchemisten noch eine Menge bildlicher Bezeichnungen. Von der Anwendung dieses Körpers zur Reinigung des Goldes (vergl. Theil II, Seite 41 f.) hieß er namentlich auch judex ultimus, balneum regis, lupus metallorum oder lupus rapax (vergl. Thl. II, Seite 222) u. a.

Mineralkermes. Das amorphe Schwefelantimon erhielt bereits Basilius Valentinus auf eine später unbeachtet gebliebene Weise; er sagt nämlich in seinem Triumphwagen des Antimonii, man könne den rohen Spießglanz zu einem rothen Körper sublimiren, wenn man ihn mit armenischem Salze mische (es bilden sich dann Chlorantimon und Schwefelammonium, die nur in Dampfgestalt zusammen existiren können, und beim Erkalten wieder rothes Schwefelantimon und Salmiak geben). Bekannter wurde das rothe Schwefelantimon, als es unter dem Namen Mineralkermes in den Arzneischatz aufgenommen war. Schon Glauber spricht in mehreren seiner Werke undeutlich von der Auflösung und dem Wiederabscheiden des rohen Spießglanzes in Kali, und ebenso N. Lemery, aber ihre Processe wurden unter der Menge von anderen Bearbeitungen des Antimons übersehen. 1714 wurde die Aufmerksamkeit auf das rothe Schwefelantimon gerichtet, als ein Carthäusermönch zu Paris, der von den Aerzten bereits aufgegeben war, durch einen seiner Klosterbrüder, Simon, mittelst einer Arznei gerettet wurde, deren Bereitung der letztere von einem Chemiker de la Ligerie, dieser von einem französischen Officier Chastenay, und dieser selbst von einem deut-

schen Apotheker, der Glauber's Schüler gewesen war, erfahren hatte. Mineralkermes.
Durch diese Cur wurde die gebrauchte Arznei berühmt, welche nun als Geheimmittel von den Carthäusern zu Paris verkauft wurde, und deshalb zuerst den Namen poudre des chartreux, Carthäuserpulver, erhielt; die Bezeichnung Alkermes minerale legte ihr der Bruder Simon bei, welcher ihre Heilkräfte 1719 dem Publikum eifrigst anpries. 1720 erkaufte das französische Gouvernement die Bereitung dieses Mittels von de la Ligerie für eine ansehnliche Summe, und ließ sie durch diesen zum allgemeinen Besten bekannt machen. Das Verfahren des letztern bestand darin, rohen Spießglanz mit kohlensaurem Kali zu kochen und aus der Auflösung den Kermes sich abscheiden zu lassen. — Daß sich nach dem Kochen von rohem Spießglanz mit Aetzkali bei dem Erkalten der Lösung ein rothes Pulver abscheidet, beschrieb G. F. Stabel in seiner Chymia dogmatico-experimentalis 1728. Er nannte das Präparat figirten Spießglasschwefel; E. P. Meuder zeigte 1738 in seiner Analysis antimonii, daß es wahrer Kermes sei. — Die Bereitungsmethode, wonach roher Spießglanz mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen und dann ausgekocht wird, gab Cl. J. Geoffroy 1735 an.

Geoffroy glaubte, der Kermes sei aus regulinischem Antimon, Schwefel und Alkali zusammengesetzt, und noch Macquer meinte (1778), das Alkali sei ein wesentlicher Bestandtheil desselben, was indessen schon Baumé (1773) leugnete. Diejenigen, welche das Alkali als nicht zur Zusammensetzung des Kermes gehörig ansahen, wollten den Unterschied desselben von dem rohen Spießglanz darin finden, daß in dem ersteren das Antimon verkalkt, in dem letzteren regulinisch mit Schwefel verbunden sei. So wurde auch in dem ersten Versuche der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) der Kermes als oxyde d'antimoine sulfuré rouge bezeichnet. Bergman hatte 1782 bereits geäußert, die Basis des hepatischen Gases (Schwefelwasserstoffs) möge einen Bestandtheil des Kermes ausmachen, aber erst Berthollet stellte 1796 in seiner Abhandlung über dieses Gas bestimmter die Ansicht auf, es bilde mit Antimonoxyd den Kermes, den Goldschwefel und den Spießglanzsafran, die unter sich danach verschieden seien, je nachdem das in ihnen enthaltene Antimon mehr oder weniger oxydirt sei, und Fourcroy behauptete 1797, der Kermes sei hydrothionsaures Antimonoxyd, der Goldschwefel dasselbe mit geschwefeltem Antimonoxyd verbunden. Zwischen diesen Ansichten blieben die Chemiker jetzt längere Zeit getheilt; Berzelius er-

klärte 1821 den Kermes für wasserhaltiges Schwefelantimon, und H. Rose (1825) und Fuchs (1833) bestätigten, daß er von dem rohen Spießglanz nur im Aggregationszustande abweicht.

Goldschwefel u. a. Basilius Valentinus erwähnt, daß aus einer lange mit rohem Spießglanz gekochten scharfen Lauge Essig eine rothe Substanz fälle. Quercetanus nennt in seiner Pharmacopoea (1603) ein aus spießglanzhaltiger Schwefelleberlösung durch Säure niedergeschlagenes Präparat zuerst sulphur auratum (Goldschwefel). Glauber schrieb in seiner Pharmacopoea spagyrica (1654) vor, die bei der Bereitung des Spießglanzkönigs sich bildenden Schlacken aufzulösen und mit Essig zu fällen; den Präcipitat pries er unter der Bezeichnung Panacea antimonialis oder Sulphur purgans universale als Heilmittel an. In dem Gebrauche des Namens Sulphur auratum sowie in der Benennung des jetzt so bezeichneten Präparats herrscht überhaupt bei den älteren Schriftstellern eine Unordnung, welche specieller darzulegen hier zu weit führen würde. Aehnlich ist es, was den Spießglanzsafran, die Spießglanzleber und viele andere Präparate angeht, deren Geschichte über die Erkenntniß der wichtigeren Antimonverbindungen nichts Erhebliches lehrt.

Antimonmetall. Die Gewinnung eines eigenthümlichen Metalls aus dem Spießglanz wird mit Sicherheit erst in dem 15. Jahrhundert beschrieben. Des Dioskorides Vorschrift, daß man das rohe Antimon, um es zu rösten, unter Daraufblasen erhitzen solle, bis es brenne, *ἐὰν γὰρ ἐπιπλέον καῇ, μολυβδοῦται* (denn stärker gebrannt schmilzt es wie Blei) — diese Vorschrift zeigt sicher nur, daß man das rohe Antimon als einen leicht schmelzbaren Körper kannte, nicht aber, daß man aus ihm ein dem Blei zu vergleichendes Metall auszuziehen wußte (mit Unkenntniß der Thatsachen übersetzt Plinius: ante omnia urendi modus necessarius est, ne plumbum fiat). — Basilius Valentinus lehrte im 15. Jahrhundert zuerst bestimmt die Gewinnung des metallischen Antimons. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »der Antimonium ist ein Herre in der Medicin; aus ihm wird mit Weinstein und Salz ein König gemacht; so man dem Spießglaß im Schmelzen etwas vom Stahl-Eisen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, so die Weisen vor mir den philosophischen Signatstern geheißen haben.« In dem Triumphwagen des Antimonii schreibt er vor: »Man nimmt gut Ungerisch Spieß-

glaß, und auch so viel rohen Weinstein und halb so viel Salpeter; diese Stück zusammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fließen lassen, und nach diesem ausgegossen in ein Gießbuckel und erkalten lassen, so findet man einen regulum«; durch Umschmelzen mit denselben Zusätzen soll er gereinigt werden. Stets spricht aber Basilius von diesem Metall als einer schon länger bekannten Sache, und dafür zeugen auch die Anwendungen, die man nach ihm damals bereits davon machte; in der letztgenannten Schrift sagt er, das Spießglanz werde noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewissen Constellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man Siegel und Charaktere (Amulete) gieße, die besondere Wirkung haben sollen; man gieße auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus.

Antimonmetall.

Basilius hielt das regulinische Antimon für eine Abart des Bleies, wie denn überhaupt früher jedes Halbmetall als eine Abart eines wirklichen Metalls betrachtet wurde (vergl. Theil III, Seite 95); in diesem Sinne nennt er das Spießglanzmetall auch das Blei des Antimonii. Ausdrücklich machte er darauf aufmerksam, der mit einem Stern versehene Regulus sei mit einem, welcher solchen Stern nicht habe, doch vollkommen einerlei. — Seine Methoden, dies Metall darzustellen, wurden von allen folgenden Chemikern angewandt. Die meisten erkannten dasselbe als einen eigenthümlichen Stoff an, nur im 16. Jahrhundert kommen noch manchmal Verwechselungen mit dem Wismuth vor, wie denn Libavius u. a. in seiner Alchymia (1595) davon meint: Stibium adjectis ferri lamellis funditur in regulum plumbeum, quem aliqui vocant marcasitam, et videtur parum differre a plumbo cinereo duro, quod bismuthum nominant.

Bekannt ist, daß man früher das metallische Antimon arzneilich anwandte; man machte Becher davon, in welchen man über Nacht Wein stehen ließ, den man dann trank. Der Gebrauch dieser Brechkelche kam jedoch schon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten sich die metallischen Antimonpillen, die man »ewige« nannte, und über deren unsauberen Gebrauch noch N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) sagt: Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraisnée par sa pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement. Die gebrauchte Bezeichnung gründete sich hauptsächlich auf den Glauben, solche Pillen wirkten nur durch den Contact, und verlören nichts an Gewicht; dasselbe glaubte man von dem metallischen

Antimonmetall. Antimon oder dem Antimonglas, mit welchem man Wein in Berührung ließ und zur Arznei machte. Johann Franz Vigani, ein Arzt aus Verona, der aber hauptsächlich in England lebte, in seiner Medulla Chemiae (1658) und N. Lemery a. a. O. bestritten zuerst diesen Irrthum.

Basilius Valentinus hatte bereits, wie aus der oben mitgetheilten Stelle ersichtlich, darauf hingewiesen, das sternförmige Gefüge auf der Oberfläche des regulinischen Antimons zeige sich vorzüglich an dem mit Zusatz von Eisen bereiteten, und viele Chemiker wiederholten dies auch, wie denn namentlich Becher in dem II. Supplement (1675) zu seiner Physica subterranea sagt: Sciendum est, tres regulos (antimonii) dari; quorum unus per carbones, alter per salia, tertius cum Marte (Eisen) fit. Qui ultimus solus est stellatus, nam utcunque antimonium tractetur, nunquam ejus regulus vera stella signabitur, nisi Mars accedat. Viele andere Alchemisten glaubten, die glückliche Bereitung des reguli antimonii stellati hänge nicht allein von einem Eisengehalt, sondern auch von der günstigen Constellation der Gestirne ab. Diese Ansicht herrschte noch zu Boyle's Zeit, wie dessen tentamina quaedam de infido experimentorum successu (1661) ersehen lassen, in welchen übrigens bereits angegeben ist, auch ohne Zusatz von Eisen lasse sich ein Spießglanzkönig mit einem Stern darstellen. Noch N. Lemery eifert in seinem Cours de chymie (1675) gegen jenen Aberglauben: L'étoile qui paroist sur le regule d'antimoine martial, a donné matière de raisonner à beaucoup de chymistes; et comme la pluspart de ces Messieurs sont fort entestez des influences planetaires et d'une prétendue correspondance entre chacune de ces planettes et le métal qui porte son nom, ils n'ont pas manqué de dire que cette étoile procedait de l'impression que les petits corps qui sortaient de la planette de Mars, avoient fait sur l'antimoine à cause d'un reste de fer qui y estoit mélé; et pour cette raison, ils ont recommandé de faire ce regule le mardy entre sept et huit heures du matin, ou entre deux et trois heures aprés midi, pourveu que le temps soit clair et serein; croyant que ce jour qui tient son nom de la planette, soit celuy auquel elle verse le plus d'influences.

Antimonoxyd. Es ist möglich, aber wenig wahrscheinlich, daß schon die Alten den Unterschied zwischen dem Grauspießglanzerz (spec. Gew. 4,6) und dem Weißspießglanzerz (spec. Gew. 5,6) beachtet haben. Das erstere könnte das männliche,

das zweite das weibliche Spießglanz des Plinius sein; dieser sagt: Duo ejus (des Antimons) genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et arenosior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, dehiscens. — Im 15. Jahrhundert unterscheidet Basilius Valentinus in dem Triumphwagen des Antimonii: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstsuchende weiter berichtet sein von dem antimonio, daß ein großer Unterschied ist zwischen dem Spießglas; einer ist schön rein und einer güldischen proprietät und Eigenschafft, derselbe, welcher einer güldischen Art ist, hat viel mercurium (Princip der Metallicität), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen complexion nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweißglänzenden Spitzen erzeigend und durchzogen«.

Antimonoxyd.

Derselbe sagt in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Man kann aus dem gemeinen regulo des Spießglases gar schöne herrliche Blumen oder flores bereiten, roth, gelb und weiß, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird«. Die Schriftsteller des 16. bis 18. Jahrhunderts nehmen übrigens die Bezeichnung flores antimonii sehr unbestimmt; namentlich legte man sie noch der unreinen antimonigen Säure bei, welche bei der Verbrennung des verdampfenden Schwefelantimons sich absetzt. Die bei der Verbrennung von regulinischem (mit Eisen bereitetem) Antimon entstehenden Blumen nannte man, bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts, auch nix ferri (Eisenschnee), weil man glaubte, der Gehalt an Eisen bedinge die Bildung derselben wesentlich.

Das vitrum antimonii oder Spießglanzglas (Antimonoxyd mit wenig Schwefelantimon) lehrte bereits Basilius Valentinus darstellen. Seine Methode war die, (nicht vollständig) geröstetes Schwefelantimon stark zu erhitzen. Libavius, N. Lemery u. A. machten bereits darauf aufmerksam, wie viel bei dieser Bereitung auf richtiges Rösten ankommt; bei letzterem findet man bereits angegeben, daß zu stark geröstetes Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel oder rohem Spießglanz zu Glas geschmolzen werden könne.

Antimonige Säure.

Unreine (Schwefelantimon enthaltende) antimonige Säure scheint schon zu Dioskorides' und Plinius' Zeit dargestellt worden zu sein, welche beide von dem Rösten des Spießglanzes sprechen. Geber schreibt in seiner Abhandlung de investigatione magisterii gleichfalls vor, den Spießglanz zu rösten, aber ausführlicher lehrte erst Basilius Valentinus in seinem

Hauptwerk über das Antimon diese Operation, mit speciellen Angaben, wie man anfangs sehr mäßiges Feuer geben und fleißig umrühren müsse.

Antimonsäure. Das zweifach antimonsaure Kali bereitete zuerst Basilius Valentinus; er schreibt vor, rohes Antimon mehrmals mit Salpeter verpuffen zu lassen und mit Wasser und Weingeist auszuwaschen. Das Präparat wurde als antimonium diaphoreticum ablutum oder calx antimonii elota schon von allen Anhängern des iatrochemischen Systems häufig angewandt. (Das nicht ausgewaschene Präparat, antimonium diaphoreticum non ablutum, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts besonders berühmt, wo es ein Arzt zu Saint-Cyr, Rotrou, als auflösendes Mittel empfahl, nach welchem es auch fondant de Rotrou hieß.) Die ursprüngliche Darstellungsmethode wurde schon früh abgeändert; so ist, was in Libavius' Alchymia (1595) antimonium diaphoreticum heißt, Antimonsäurehydrat, da nach der hier gegebenen Vorschrift der Rückstand von der Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter durch Vitriolgeist und Essigsäure behandelt werden soll. Das Antimonsäurehydrat auf diese Art aus antimonsaurem Kali durch Säuren darzustellen, lehrte auch der Amsterdamer Arzt Theodor Kerkring, welcher 1665 einen Commentar zu des Basilius Triumphwagen des Antimonii publicirte, und nach welchem jenes Heilmittel auch materia perlata Kerkringii hieß. Antimonium diaphoreticum nannte Croll in seiner Basilica chymica (1608) auch das Präparat, welches sonst als mineralischer Bezoar bezeichnet und durch wiederholtes Abdampfen von Salpetersäure über Antimonbutter erhalten wurde; Glauber zog in seiner Pharmacopoea spagyrica (1656) vor, die letztere Benennung (bezoardicum minerale) dem Heilmittel zu geben, welches er durch Kali aus einer Mischung der Antimonbutter mit Salpetersäure niederschlug.

Ueber die Anzahl der Oxydationsstufen des Antimons herrschte lange große Unsicherheit. Thénard unterschied 1800 sechs verschiedene Oxyde desselben, Proust 1804 nur zwei (das Antimonoxyd und eine sauerstoffreichere Verbindung). Berzelius bestimmte 1812 die Antimonoxyde, wie sie noch jetzt angenommen sind, und gab den höheren Oxydationsstufen die Namen antimonige und Antimonsäure.

Chlorantimon. Das Dreifach-Chlorantimon lehrte Basilius Valentinus auf verschiedene Art bereiten; in dem Triumphwagen des Antimonii giebt er die Vorschrift: »Nimm getödetes Quecksilber, so schön glänzend und rein

sublimirt worden, und gutes Spießglas auch so viel; die reib unter einander und distillire sie; — solch Oehl ist erstlich weiß, und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«; er erwähnt auch der Destillation des Spießglanzes mit Salz und Töpferthon, oder mit Salzsäure. — Diesem Präparat blieb die Benennung butyrum antimonii; die Theorie bei seiner Bereitung mittelst Sublimat gab Glauber 1648 in seinen novis furnis philosophicis (vergl. Theil II, Seite 302), welcher auch zuerst die bis dahin gehegte Ansicht widerlegte, das so dargestellte Chlorantimon sei quecksilberhaltig; er brachte auch die anderen schon von Basilius angedeuteten Methoden in Anwendung, die Antimonbutter darzustellen mittelst Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, oder aus Spießglanzblumen und Salzsäure.

Chlorantimon.

Nach der eben erwähnten irrigen Ansicht war namentlich die Substanz benannt worden, welche Wasser aus Antimonbutter niederschlägt. — Schon Basilius Valentinus sagt in dem Triumphwagen des Antimonii, aus dem Destillat von Spießglanz mit starker Salzsäure präcipitire gemeines Wasser ein weißes Pulver. Paracelsus bezeichnete dieses als ein Quecksilberpräparat; seine Archidoxa enthalten die Vorschrift, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den mercurium vitae. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde diese Arznei hauptsächlich durch Victor Algarotus, einen Arzt zu Verona, in Gebrauch gebracht, nach welchem es auch später als Pulvis Algaroti gewöhnlich bezeichnet wurde, obgleich es von ihm selbst pulvis angelicus genannt worden war. Uebrigens hatte, namentlich im 17. Jahrhundert, fast jeder bedeutendere Iatrochemiker einen eigenen Namen für dieses Präparat.

Das Fünffach-Chlorantimon entdeckte H. Rose 1835.

Das Gediegentellur aus Siebenbürgen war von den früheren Mineralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum bezeichnet worden, ohne daß man über seine chemische Natur genauere Untersuchungen angestellt hätte. Dies versuchte zuerst 1782 der österreichische Bergbeamte Müller von Reichenstein; er fand darin ein Metall, welches von Wismuth und Antimon, denen es allein verglichen werden konnte, doch verschieden war, und welches er für ein eigenthümliches hielt. Zur Entscheidung

Tellur.

Tellur.

dieser Frage schickte er von dem neuen Metall an Bergman, der aber nur feststellte, daß es bestimmt kein Antimon sei. Später trug Müller selbst dazu bei, daß Klaproth die Untersuchung der Tellurerze vornehmen konnte; dieser bestätigte 1798, daß in ihnen ein neues Metall enthalten sei, und gab ihm den Namen Tellur (tellus, Erde); und als 1802 ein Ungenannter vermuthete, das Tellur möge doch mit Antimon identisch sein, zeigte Klaproth nochmals ihre Verschiedenheit. Er studirte nur das eine Oxyd des Tellurs, welches jetzt als tellurige Säure bezeichnet wird; die Tellursäure entdeckte 1832 Berzelius, der überhaupt das Tellur am vollständigsten untersucht hat. — Den Tellurwasserstoff entdeckte H. Davy 1810.

Wismuth. Erkenntniß desselben als eines besondern Metalls.

Es ist behauptet worden, daß das Wismuth bereits im 13. Jahrhundert bekannt gewesen sei; man scheint hierzu dadurch geführt worden zu sein, daß das Wismuth, wo seiner Erwähnung geschieht (wie noch bis auf die neuere Zeit), als Marcasit bezeichnet wird, und daß dieses Wort sich bei Arnold von Villanova, Roger Baco und anderen gleichzeitigen Schriftstellern findet. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Wort Marcasita zu jener Zeit und noch viel später *) eine äußerst unbestimmte Bedeutung hatte, daß es schon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert für jedes erzführende glänzende Mineral (Kiese, Glanze und Blenden) überhaupt, namentlich den Eisenkies und diesem ähnliche Fossilien gebraucht wurde (noch zu Wallerius' Zeit herrschte eine solche Confusion in der Anwendung dieses Wortes, daß er vorschlug, wenigstens nur die regelmäßig krystallisirten Kiese so zu benennen). Des Wismuths als eines metallischen Körpers gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er sagt in seinem letzten Testament: »Das antimonium gehöret zwischen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder magnesia unter und zwischen das Zinn und Eisen«; an einer andern Stelle derselben Schrift meint er: »es giebt einen reinen Wismuth, der ist grob und hat ein coagulirt Wasser plumbi

*) Auf die Unbestimmtheit der Bedeutung dieses Wortes machte schon Libavius in seiner Alchymia 1595 aufmerksam: Vocabulo marcasitarum varii lapides minerales designantur, et nonnunquam etiam venae metalli feraces, ut cadmia, cobaltum, bismuthum crudum, talcum, galena, pyrites, magnetis, magnes, zinckum album et rubeum de natura cupri, item gelfum etc

Wismuth. Erkenntniß desselben als eines besondern Metalls.

bei sich«; er sagt weiter, das Wismuth wirke auf die Wünschelruthe wie das Zinn, und in seinen Schlußreden erklärt er: »Wismuth oder Marcasit ist des Jovis Bastard« (das dem Zinn entsprechende Halbmetall). In dem folgenden Jahrhundert nennt Paracelsus den »Wißmat« unter den Halbmetallen. Agricola bezeichnet das Wismuth als bisemutum oder auch als plumbum cinereum; er erklärt es bereits für ein wahres Metall, und berichtet, daß man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius um 1600 verwechselt es mit dem Spießglanzmetall, wie wir schon oben Seite 105 sahen; in der Abhandlung de natura metallorum sagt er: Bismuthum est corpus minerale, livedinis albicantis, durum, fragile, constans mercurio albo, terreo, suphureque tali et arsenico, omnibus volaticis et impuris, medium inter plumbi genera et antimonium. — — Nihil differt bismuthi regulus a regulo stibii. N. Lemery dagegen verwechselt es 1675 in seinem Cours de chymie mit dem Zink: Le bismuth est une marcassite sulphureuse, qu'on trouve dans les mines d'estain; plusieurs croyent que c'est un estain imparfait qui participe beaucoup de l'arsenic; ses pores sont disposez autrement que ceux de l'estain, et on le reconnaist parceque le menstrue qui dissout le bismuth ne peut pas dissoudre entierement l'estain. Il y a une autre espèce de marcassite, appellée Zinch, qui ressemble fort au bismuth, sur laquelle on peut faire les mêmes préparations, que nous allons décrire (er beschreibt aber auch die Darstellung des Schminkweißes). La marcassite n'est autre chose que l'excrement d'un metal ou une terre remplie de parties metalliques. In seinem Dictionnaire universel des drogues simples (1698) meinte Lemery, das Wismuth werde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich bereitet, und diese irrige Ansicht erhielt sich bei Einigen so lange, daß noch 1754 J. H. G. v. Justi behauptete, aus Arsenik, Zinn, Weinstein und Salpeter könne man überall Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte Pott 1739 genauer kennen. Zunächst nach diesem untersuchte es 1753 der Sohn Cl. J. Geoffroy's, und wollte beweisen, daß das Blei und das Wismuth ganz ähnliche Körper seien; er stützte sich darauf, daß beide Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, daß man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. s. w. Bergman hauptsächlich lehrte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen.

Wismuthoxyd. Das gelbe Wismuthoxyd, welches sich bei dem Erhitzen des Wismuths bildet, scheint schon zu Agricola's Zeit als Farbe benutzt worden zu sein; torrere idem (das gediegene Wismuth) solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliore pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt, sagt dieser im Bermannus. — Die Bildung der Wismuthsäure durch Glühen von Wismuthoxyd mit Kali beobachteten zuerst Bucholz und Brandes 1818; sie fanden, daß hier eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths entsteht, welche später durch Stromeyer (1832) u. A. genauer untersucht wurde.

Wismuthsäure.

Chlorwismuth. Das Chlorwismuth bereitete Boyle (Experiments and considerations touching colours, 1663) durch Erhitzen von Quecksilbersublimat mit Wismuth. — Daß die Lösung des Wismuths in Salpetersäure durch Wasser präcipitirt wird, kannte bereits Libavius um 1600, und unterschied richtig nach diesem Verhalten das Zink von dem Wismuth. In seiner Abhandlung de natura metallorum sagt er: Affusa aqua dulci cum vel sine sale non coagulat (die Lösung des Zinks in Scheidewasser), cum tamen solutio bismuthi statim in lac crassum abeat. Man hat behauptet, die Zubereitung des Schminkweißes sei noch im Anfang des 18. Jahrhunderts ein Geheimniß gewesen, dessen Besitz N. Lemery viel Geld eingetragen habe. Das erstere ist bestimmt unrichtig; wenigstens beschreibt N. Lemery schon in den ersten Auflagen seines Cours de chymie (namentlich in der von 1681) die Zubereitung dieses Präparates ganz offen; er lehrt das magistere de bismuth durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und durch Fällen mit kochsalzhaltigem Wasser bereiten; reines Wasser präcipitire es auch, aber langsamer; man erhalte mehr Niederschlag, als das angewandte Metall gewogen habe, und er setzt hinzu: que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion. Er empfiehlt das Präparat als Schminke, weil es die Haut zart mache, und sagt, man nenne es auch blanc d'Espagne. (Spanisches Weiß hießen im Laufe der Zeit die verschiedensten weißen Farben; Agricola sagt, cerussa ex plumbo candido [Zinn] facta sei »Spanisch Weiß oder Zinnäsch«; gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts fing man in Frankreich an, die geschlämmte Kreide spanisch Weiß zu nennen) Auch Boyle giebt in seinen Reflections upon the hypothesis of alkali and acidum (1675) an, die Auflösung des Wismuths in Scheidewasser werde durch gemeines Wasser fast gänzlich gefällt. Deßungeachtet glaubten noch viele Chemiker, durch die Annahme einer Aehnlichkeit

Salpeters. Wismuthoxyd.

zwischen Blei und Wismuth verleitet, man müsse Salzwasser zur Darstellung des Schminkweißes nehmen, und dieser Körper sei dem aus salpetersaurem Blei mit Salzwasser entstehenden Niederschlag analog, er sei ein »Hornwismuth«. Pott widerlegte dies nochmals 1739.

Zink.

Die Alten bereits kannten die Legirung des Zinks mit Kupfer, das Messing, ohne jedoch zu vermuthen, daß darin außer dem Kupfer noch ein besonderes Metall enthalten sei. Auch später geht die Erkenntniß des Zinks hauptsächlich aus der genaueren Untersuchung des Messings und der Erze, welche zu der Bereitung des letzteren dienen können, hervor; aber mit vielen Schwankungen und Rückschritten, so daß lange Zeit das Zink weit weniger genau untersucht ist, als andere ihm ähnliche Metalle, das Wismuth, Antimon u. a.

Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei u. Messing

Aristoteles bereits in dem 4. Jahrhundert vor Chr. deutet auf die Darstellung des Messings hin, indem er in seiner Schrift *περὶ θαυμασίων ἀκουσμάτων* (de mirabilibus auscultationibus) sagt: *φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότατον εἶναι, οὐ παραμιγνυμένου αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γινομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ* (man sagt, das Mossinöcische Erz sei sehr glänzend und hell, nicht weil ihm Zinn zugesetzt, sondern weil eine dort vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde). (Die Mossinöcier wohnten am schwarzen Meere.) Einige glauben, das Wort Messing (Mössing) selbst sei aus »Mossinöcisches Metall« entstanden; Andere leiten es von Mischen ab, aber sicher mit Unrecht, denn die Bezeichnung Messing kommt in einer Zeit vor (wenigstens schon im 15. Jahrhundert), wo man sich darunter ebensowenig eine Mischung dachte, wie wir jetzt gefärbte Leinwand als eine Mischung von weißer Leinwand und Farbe betrachten. Lange Zeit hielt man das Messing für Kupfer, welches von dem rothen Kupfer nur in der Farbe verschieden sei. *Χαλκός* bei den Griechen, aes bei den Römern bedeutet deshalb sowohl Kupfer wie Messing, ähnlich wie noch jetzt cuivre beide Bedeutungen haben kann, je nach der beigefügten Bezeichnung der Farbe. (Hieran erinnernd ist der Ausdruck Theophrast's, um 300 vor Chr., zur Darstellung des Grünspans werde *χαλκὸς ἐρυθρός*, aes rubrum, genommen.) — Die erdige Substanz, durch welche man das

Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei u. Messing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als καδμεία oder Cadmia (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerst mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben soll) bezeichnet; bei beiden wird derselbe Name auch für künstlich dargestelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides spricht nur von der medicinischen Anwendung der Cadmia, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Messings, welches bei ihm nicht nur aes, sondern auch aurichalcum heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine besondere Gattung von Messing, ähnlich wie das neuere Similor; es wird dies besonders wahrscheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Isidorus die richtige, die von Festus mitgetheilte, daß es eigentlich orichalcum heiße, aber die unrichtige ist). Bei Plinius bedeutet cadmia die Substanz, die zur Messingbereitung dienen kann; er sagt: Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit (als Beschlag der Oefen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Diese Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demselben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Substanz zur Messingbereitung, damals schon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieser Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächst folgenden lateinischen Schriftsteller nennen nie, wo sie Zusätze zur Messingbereitung anführen, die künstliche Cadmia ausdrücklich. Festus (um 400 etwa) hat in seiner Schrift de verborum significatione folgende Erklärungen: Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur. Isidorus im 7. Jahrhundert erklärt in seinem Werke über die Abstammung der Wörter: aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus (Zusätze) perducitur ad aureum colorem.

Den Alchemisten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Substanzen so früh bekannt, als man die Existenz der Alchemie sicher zurückverfolgen kann. Der Alexandriner Zosimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorschrift, Cyprisches Kupfer zu schmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu streuen. Wenn dieser Zusatz wirklich schon bei Zosimus

als Tutia bezeichnet ist (von den Schriften desselben sind nur wenige Bruchstücke edirt, und der Inhalt der obigen Vorschrift nur durch die Relation eines Späteren bekannt), so haben diejenigen Unrecht, welche behaupten, die Bezeichnung Tutia finde sich zuerst bei Avicenna im 11. Jahrhundert. Auch Geber im 8. Jahrhundert kannte die Verwandlung des Kupfers in Messing, und in den Uebersetzungen seiner Schriften wird der nöthige Zusatz gleichfalls als Tutia bezeichnet; tutia Venerem citrinat citrinitate bona, heißt es in der Summa perfectionis magisterii. Gleichbedeutend mit Tutia soll sich auch bei den arabischen Schriftstellern climia finden, woraus calimia, lapis caliminaris oder calaminaris und im Deutschen Galmei geworden sein soll; diese Bezeichnungen gehen, so weit sich das aus den arabischen Schriften Mitgetheilte beurtheilen läßt, sowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Ofenbruch.

Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei u. Messing

Bei den Abendländern äußert sich im 13. Jahrhundert Albertus Magnus (in seinem Werke de rebus metallicis et mineralibus) über den in Rede stehenden Gegenstand; er wußte, daß der natürliche Galmei wie auch die bei dem Rösten von (zinkhaltigen) Erzen sich sublimirende Substanz zur Bereitung des Messings anwendbar ist. Der erstere heißt bei ihm calaminaris (vergl. Theil III, Seite 104 f.), die letztere Tutia; tuthia, sagt er, cujus usus frequens est in transmutationibus metallorum, est artificialis et non naturalis commistio; fit autem tuthia ex fumo qui elevatur superius, et adhaerendo corporibus duris coagulatur, ubi purificatur aes a lapidibus et stanno, quae sunt in ipso. Aus dem 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus in seinem letzten Testament: »Man bringt ganz abendtheuerlicher Weise ins Kupfer die Röthe, und machet Messing daraus«, geht aber nicht darauf ein, wie das letztere geschehe; in derselben Schrift, da wo er vom Bleierz handelt, nennt er auch den Galmei, aber ohne ihn näher zu beschreiben.

Agricola spricht die Ansicht aus, das Messing sei eine Mischung, aber er meint, seine Bestandtheile seien Kupfer und eine Erde (Galmei). In seinem Werke de ortu et causis subterraneorum sagt er: Mista fieri ex terra et metallo, comprobat orichalcum, quod ex aere et cadmia fossili fit. In der Abhandlung de natura fossilium erwähnt er, daß man statt des gewöhnlichen Galmei's auch Ofenbruch zur Darstellung des Messings nehme: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt. Diese Nutzung des bisher für unbrauchbar angesehenen Ofen-

bruchs führte im Großen um die Mitte des 16. Jahrhunderts zuerst Erasmus Ebner aus Nürnberg am Harze aus.

So wurde in dem 16. Jahrhundert die Ansicht allgemein, Messing bestehe aus Kupfer und einer Erde; die einsichtsvollsten Metallurgen gelangten nicht zu der Einsicht, ein eigenthümliches Metall legire sich bei der Messingbereitung mit dem Kupfer. Doch war dieses eigenthümliche Metall schon lange einzelnen bekannt und auch von diesen benannt worden. Es fehlte nur die Anerkennung, daß es in dem Galmei und in dem Ofenbruch von dem Ausschmelzen zinkischer Erze enthalten sei.

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Dioskorides spricht bereits davon, man solle die Cadmia mit Kohle erhitzen, bis sie glänzend werde, allein seine Ausdrücke sind nicht bestimmt genug, um entscheiden zu lassen, ob man hierbei metallisches Zink wahrgenommen habe oder nicht. — Einige wollen die erste Kenntniß dieses Metalls dem Albertus Magnus zuweisen, aber auch hierfür sind keine genügenden Gründe vorhanden. In seiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus spricht er von einem Fossil, dessen Metall im Feuer nicht schmelze, sondern verfliege; dieses Mineral deutete man als Galmei, aber es wird bei Albertus marcasita (vergl. über dieses Wort Seite 110) genannt, während der Galmei sonst bei ihm lapis calaminaris heißt. — Das Wort Zink kommt zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Es wird auch wohl ohne die« (d. h. außer den) »gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus principiis« (Salz, Schwefel, Quecksilber) »als Vitriol oder anders mehr, als Cobolt, Zincken, Marchasit oder Wismuth«, und in dem dritten Buch seines letzten Testaments: »Die Mineralia aber begreifen und haben in sich, oder unter sich, alle Ertz, Metallen, Mineralien, Marcasiten, Kalk, Zincken, allerlei Kieß, Wißmuth und Stein, sie seyen edel oder unedel«. Basilius zählte nach der ersteren Stelle das, was er Zink nannte, nicht zu den eigentlichen Metallen. Bestimmt aber war das ein metallischer Körper, was bei Paracelsus Zink heißt; in seinem Tractat von Mineralien sagt dieser: »Also ist noch ein Metall, als der Zincken; derselbig ist unbekandt in der Gemeine und ist dermaßen ein Metall einer sonderlichen Art; — — keine Malleabilität hat er, — und seine Farben ist unterschiedlich von anderen Farben, also daß er den anderen Metallen, wie sie wachsen, gar nicht gleich ist«. An einem andern Orte zählt er den Zink aus-

drücklich zu den Bastarden der Metalle (Halbmetallen; vergl. Theil III, Seite 95).

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Paracelsus giebt ebenso wenig wie Basilius an, aus was die Substanz, die sie Zink nennen, dargestellt wird. — Bei Agricola und anderen gegen das Ende des 16. Jahrhunderts lebenden Schriftstellern kommt das Wort Zink vor, aber meistens bedeutet es bei ihnen nicht das Metall, sondern nur Zinkerz. Bei Agricola habe ich das Wort nur zweimal gefunden. Einmal in der Schrift de natura fossilium, wo er nach der Besprechung des Galmei's (cadmia) fortfährt: Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum (sicher soll dies Zincum heißen) vocant; id aurum et argentum in se continet, atque vel rubet vel albicat; reperitur etiam in Suditis montibus; sed horum metallorum expers, ex quo tormentorum, quae bombardas appellamus, globi et vasa ad coquendum apta conflantur. Dieses mistum wird dann von ihm nochmals als cadmia naturalis bezeichnet. Es scheint hier von dem Zinkerz aus Kärnthen, Graubündten und Schlesien die Rede zu sein. Sodann im Bermannus, wo von dem pyrites die Rede ist, und den verschiedenen Mineralien, welchen dieser Name beigelegt wurde. Da heißt es es von einer Art: ejus magna copia Reichesteini, quod est in Silesia, unde mihi nuper allatum est, effoditur, multo etiam major Raurisi misti, quod zincum nominant, quodque specie differt a pyrite. Uebrigens scheint Agricola das metallische Zink, aber unter anderen Namen, gekannt zu haben; in den Registern zum Werke de re metallica, in welchen er die gebrauchten lateinischen Ausdrücke durch die gangbaren deutschen erklärt, wird cadmia metallica durch »Kobelt« gegeben, und außerdem auch noch bemerkt: »liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goselariae excoquitur pyrites, kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe«. (Die Namen Conterfey oder Contrafait mögen davon abgeleitet sein, weil das so bezeichnete Metall zur Nachbildung des Goldes dienen kann; sie finden sich noch in dem 18. Jahrhundert manchmal gebraucht.) Daß aus dem Galmei etwas ausgeschmolzen werden kann, sagt Agricola auch in seiner Schrift de ortu et caussis subterraneorum: Calor aliquando tam vehementer coquit quaedam (mista), ut ex fornacibus ardentibus fluxisse videantur, id quod in cadmia et pyrite conspicere licet.

Aehnlich faßte auch Johann Matthesius, ein Joachimsthaler Geistlicher und großer Bergwerkskundiger, den Begriff Zink auf, indem er

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

in seinen Predigten 1562 sagt: »Zu Freiberg hat man rothen und weißen Zink« (d. i. Zinkerz). Andere verstanden unter Zink ein Metall, verwechselten es aber mit anderen Halbmetallen; so meinte der sächsische Gelehrte Georg Fabricius in seiner Abhandlung de metallicis rebus (welche in Conrad Geßner's Sammlung mineralogischer Schriften: de omni rerum fossilium genere libri aliquot, 1565 herauskam), stibium möge wohl das sein, was die Bergleute cincum nennen, welches sich zwar gießen, aber nicht hämmern lasse. Löhneiß verwechselte dagegen in seinem »Bericht vom Bergwerk« 1617 den Zink mit dem Wismuth.

Libavius war in Bezug auf die Kenntniß des Zinks in einer sonderbaren Lage. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) das Zink in der Bedeutung, wie Agricola und Mathesius: Est in mineris flavus color — — cadmiae glebosae, quam galmiam nominant, aeri cuidam, venae ferrugineae et quod dicitur zincum. Dieses Zink scheint er aber nie gesehen zu haben (in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae [1606] spricht er gar von dem Zink als einer salzartigen, dem Vitriol ähnlichen Substanz: Chalcanthum cognatum est cum alumine; — — cognata est ei aerugo, chrysocolla, quae est quasi putrefacta aerugo, item Zinckum dictum); auch ist ein Brief von ihm uns aufbewahrt worden, worin er sich beklagt, daß er es nicht erhalten könne. Die Ursache hiervon war vielleicht, daß, wie Pott in seiner Dissertatio de zinco versichert, der Verkauf des Zinks vom Harz gegen das Ende des 16. Jahrhunderts durch den Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg verboten war, wahrscheinlich weil dieser mit Alchemisten viel verhandelnde Fürst glaubte, es sei besonders anwendbar zur Metallveredlung. Und doch hatte Libavius, ohne es zu wissen, Zink, und er kannte es genauer, als irgend einer seiner Zeitgenossen oder nächsten Nachfolger. In seiner Abhandlung de natura metallorum, welche zuerst 1597 erschien, erzählt er, in Ostindien gebe es eine besondere Art Zinn, welche Calaëm genannt werde. Davon sei im vorigen Jahre nach Holland gekommen, und Freunde haben ihm Einiges davon mitgetheilt. Er beschreibt nun seine äußeren Eigenschaften sehr genau, und vergleicht es mit den anderen Metallen. Er versichert, es sei kein Zink (Conterfey), wie Einige behauptet haben (quidam arbitrati sunt, esse aes album, quod contrafinum vocant, sed non est); es sei anders auf der Schnittfläche und im Bruch. Von dem Wismuth unterschied er es, wie schon oben, Seite 112, angegeben wurde.

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Es sei klingend, weshalb es die Spanier Tintinazo nennen sollen (tintinnare, klingen; ist die Benennung nicht eher verderbt aus Tuttanego, wie früher auch das ostindische Zink bezeichnet wurde?). Er beschreibt nun noch genau die Oxydation des Zinks durch Verbrennung (vergl. unten Zinkoxyd); es bilde sich dabei eine pompholyx, quae non differt a pompholyge illa, quam reddit cadmia argentaria aut cypria, qualisque in orichalco faciendo consistit. Er kommt zu dem Schlusse, nicht daß das neue Metall auch in dem gewöhnlichen Galmei enthalten sei, sondern ut calaëm conflatum sit ex argento et cadmia, quae arsenico et argento vivo constat; das Silber sei es, welches ihm die metallischen Eigenschaften gebe, aber wegen der arsenikalischen und mercurialischen Beimischungen sei das Silber nicht leicht zu trennen.

Die Unsicherheit über das Verhältniß des Galmei's zum Zink, über die chemische Eigenthümlichkeit des letzteren Metalls, dauerte während des 17. Jahrhunderts noch fort. Glauber gab zwar in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1657) an, der Galmei sei eine Zinkminer, und Homberg, welcher 1695 über die Verwandlung des Kupfers in Messing durch Zink oder Galmei Untersuchungen anstellte, sagte bestimmt, der Galmei sei das Erz des Zinks, aber noch Lemery hielt 1675 das Zink für identisch mit Wismuth (vergl. Seite 111). Boyle nennt das Zink unter diesem Namen und als Spelter; letzteres Wort heißt eigentlich Spiauter, und scheint indischen Ursprungs zu sein, da das indische Zink vorzugsweise so bezeichnet wurde. — Fast allgemein glaubte man auch noch, das aus Kupfer und Galmei bereitete Messing enthalte den letzteren als solchen, nicht ausschließlich das in ihm enthaltene Metall. Stahl führt, an Agricola's Ansicht (Seite 115) erinnernd, das Messing noch in seinem Specimen Becherianum (1702) als Beweis dafür an, eine Erde könne sich mit einem Metall zu einer ductilen Legirung verbinden; cadmia sub ipsa commixtione cum metallo, seu cupro, est adhuc atque manet terrea substantia. Richtiger behauptete das Gegentheil Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen principiis chymicis« (1677) und in seinem Laboratorium (um 1700 geschrieben, 1716 publicirt); am letzteren Orte sagt er: »Ich habe auch vor diesem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei seinen mercurialischen« (metallischen) »Theil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Messing machte. Denn du wirst ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer tingire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen sonst das

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färben würde.« Darauf sagte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Schwefel« (1718): »Daß der Galmey freilich in der trockenen erdischen Form, wie er aus den Goßlarischen Oefen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, sondern erst eine metallische Gestalt gewinnen müsse, hätte Kunkel aus dem Goßlarischen Messingmachen anmerken können, da die Töpfe, nebst dem Kupfer und Galmey, auch viel verbrennliches Wesen vom Kohlen-Gestiebe in sich enthalten, auch eben deßwegen der Zink, weil er solche metallische Gestalt hat, so schnell in das geflossene Kupfer eingehet«.

So war es endlich ausgesprochen (und Stahl's Schule erkannte es an), daß der Galmei Kupfer zu Messing macht, indem sich vorher aus ihm Zink bildet, und daß das Zink das Metall des Galmei's ist. Henkel meldete in seiner Pyritologia 1725, er könne aus dem Galmei das Zink darstellen, verschwieg jedoch die näheren Umstände dieser Operation. In England scheint seit 1730 etwa die Darstellung des Zinks im Großen stattgefunden zu haben. Aber noch G. Brandt sagte 1735 in den Denkschriften der Upsaler Akademie, man könne den Galmei nicht für sich zu Zink reduciren, sondern nur bei Gegenwart von Kupfer. Daß das erstere doch möglich sei, wenn man die Reduction in verschlossenen Gefäßen ausführe, zeigten A. v. Swab 1742 und Marggraf 1746.

Brandt rechnete 1735 das Zink zu den Halbmetallen; die Eigenthümlichkeit desselben wurde 1743 durch Malouin bestätigt. Lassone suchte 1772 zu beweisen, der Phosphor müsse ein Bestandtheil des Zinks sein; er stützte sich dabei auf die Aehnlichkeit in den Flammen beider Körper, und zur weiteren Unterstützung führte er auch die Phosphorescenz der Zinkblumen an (daß der Ofengalmei phosphorescire, hatte schon Henkel 1744 bemerkt). Auch Wenzel nahm in seiner Einleitung zur höheren Chemie (1773) den Phosphor als einen Bestandtheil des Zinks an.

Daß das Zink bei erhöhter Temperatur dehnbar sei, entdeckten 1805 die Engländer Hobson und Sylvester zu Sheffield.

Löslichkeit des Zinks in Alkali.

Boyle, in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675), führte bereits an, flüchtiges Laugensalz löse Zink auf. Lassone machte 1775 auf dasselbe aufmerksam, und zeigte 1777, daß es auch ätzendes fixes Alkali thue. (Den gewöhnlichen Gehalt des Zinks an anderen Metallen übersah man damals noch.) Durch Erhitzen von Zink-

blumen mit Salpeter und Auflösen der kaustischen Masse glaubte Respour 1668 ein Alkahest bereiten zu können (vergl. Theil II, Seite 243).

Genauere Unterscheidung des Galmei's.

Daß in dem Galmei der Zinkkalk mit Kieselerde verbunden sei, zeigte Bergman 1779. Derselbe behauptete damals schon, daß in einem englischen Zinkerz (Zinkspath) Kohlensäure mit dem Zinkkalk verbunden sei, und bestimmte die Menge des letzteren richtig zu 65 Procent. (Sage hatte hingegen 1770 behauptet, in diesem Erz sei Salzsäure enthalten.) Bergman's Wahrnehmung wurde übersehen, und unter Galmei das kieselsaure wie das kohlensaure Zinkoxyd begriffen, bis Jonas Smithson 1803 diese beiden Mineralien wieder unterschied.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd, welches bei dem Bearbeiten zinkhaltiger Substanzen sublimirt, sammelten bereits die Alten; wie schon oben bemerkt, wurde es wie der Galmei als Cadmia bezeichnet. *Γεννᾶται ἡ καδμεία ἐκ τοῦ χαλκοῦ καμινευομένου, προσιζανούσης τῆς λιγνύος τοῖς τοίχοις καὶ τῇ κορυφῇ τῶν καμίνων* (Cadmia entsteht bei dem Schmelzen des Erzes [Messings] in Oefen, indem der Rauch an die Wände und den oberen Theil der Oefen sich ansetzt), sagt Dioskorides; er fügt hinzu, auch bei dem Verbrennen des Pyrites (Kieses) und in Silberschmelzöfen bilde sich Cadmia. Dasselbe berichtet Plinius. Das feiner zertheilte Zinkoxyd (die Zinkblumen) wurde als Pompholyx unterschieden; nach Dioskorides sublimirt diese, wenn bei der Messingbereitung sehr viel Cadmia angewandt wird; geflissentlich wurde sie auch dargestellt, indem Cadmia mit Kohle zum Verbrennen in einen Feuerraum gebracht wurde, der mit einem andern Raume in Verbindung stand, wo sich das gebildete Zinkoxyd absetzte. *Πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büscheln Wolle), meint Dioskorides; auf dieselbe Vergleichung hin heißt sie bei den Alchemisten des Mittelalters lana philosophica. Wegen der Aehnlichkeit des durch Verbrennung gebildeten Zinkoxyds mit Schneeflocken wird es bei den Alchemisten auch als nix alba bezeichnet, woraus die Benennungen »weißes Nichts« und »nihilum album« entstanden.

Ueber die Kenntnisse der Araber und der Alchemisten bis zum 16. Jahrhundert in Betreff des Zinkoxyds habe ich schon oben berichtet. Bei Libavius um 1600 heißt die Pompholyx spiritus volatilis cadmiae. In seiner oben angeführten Untersuchung über das Calaëm der Indier wird zuerst der Bereitung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Zinks erwähnt.

Metallum in ignem illatum cum urgetur follibus, expirat initio halitus paucos; sed mox ardere incipit totum, omnique abjecta metallica natura in pompholygem seu thutiam Arabum resolvitur, quae nihil est aliud quam pars metalli mercurialis, coagulata quidem, sed non fixa. Si adjicias halonitrum, flagrat luculentius et pertinacius. Libavius beobachtete auch zuerst die Farbenveränderung des Zinkoxyds in der Hitze; mirum est, favillam istam (das Oxyd) in igni totam esse auream, sed extra ignem plane niveam.

Zinkvitriol. Bereits im 14. Jahrhundert soll in Kärnthen Zinkvitriol gesotten worden sein, aber diese Angabe ist nicht wohl verbürgt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Basilius Valentinus des weißen Vitriols; in dem ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Man sehe die ▽« (Wasser) »zu Goslar an, wie einen schönen weißen und rothen Vitriol findet man daselbst«. Doch muß das Präparat wenig in Aufnahme gekommen sein, da die Kunst, es zu sieden, im 16. Jahrhundert als eine neue Entdeckung auftritt. In dieser Zeit geschah dies am Harz zu Goslar, und zwar durch Auslaugen gerösteter Erze. Es wurde damals als weißer Vitriol (chalcanthum oder atramentum candidum nennt ihn Agricola in der Theil III, Seite 64 mitgetheilten Stelle) oder Erzalaun benannt, auch als Galizenstein (der Ursprung dieses Namens ist unbekannt; auch der Eisenvitriol wird zu jener Zeit manchmal als grüner Galizenstein bezeichnet).

Die Bestandtheile des weißen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die Schwefelsäure (über die Erkenntniß derselben in den Vitriolen vergl. Theil III, Seite 304 ff.) in ihm verbunden sei. N. Lemery meint 1675 in seinem Cours de chymie, dieser sei der Vitriol, welcher am wenigsten Metallisches enthalte: le vitriol blanc est le plus dépuré de substance metallique, aber er sagt nicht, was statt dessen darin sei. Sein Sohn L. Lemery sagt 1707 in einer Abhandlung über die Vitriole, der weiße ergebe dieselben Bestandtheile wie der grüne; St. F. Geoffroy 1713, in ihm sei die Vitriolsäure entweder mit Galmei verbunden, oder mit einer eisenartigen Erde, die mit Blei oder Zinn gemischt sei. Cl. J. Geoffroy kam 1727 der Zusammensetzung des weißen Vitriols ziemlich auf die Spur; er suchte ihn aus Galmei und Schwefelsäure darzustellen, erhielt aber immer (wegen des unreinen Galmei's) ein grünes Salz, so daß er den Gegenstand, ohne ihn aufklären zu können, verlassen mußte. Boerhave meint 1732

in seinen Elementis chemiae: Vitriolum album videtur parum differre a vero viridi, forte paulo majori calori originem debens, ut in factitio apparet (daß der grüne und blaue Vitriol durch Entwässern weiß werden, führte Viele in der Beurtheilung des weißen Vitriols irre). L. Lemery untersuchte 1735 den weißen Vitriol abermals und unterschied jetzt denjenigen, welcher entwässerter grüner Vitriol ist, von dem eigenthümlichen weißen Vitriol; er meinte, der letztere bestehe aus Eisenvitriol und Alaun, und versicherte, aus diesen beiden Körpern eine ganz ähnliche Substanz dargestellt zu haben. (Im folgenden Jahre gab er indeß, auf einen Widerspruch von Duhamel, zu, daß Alaun und Eisenvitriol zusammen aufgelöst einzeln herauskrystallisiren, glaubte aber doch, der weiße Vitriol könne aus beiden Substanzen bestehen, und aufgelöst ohne Zersetzung wieder krystallisiren.) Hellot erwähnt in seiner Untersuchung des Zinks (gleichfalls 1735) eines Briefes von Neumann an Geoffroy, worin der erstere schreibt, die Basis des weißen Vitriols sei sicher nur Zink oder Galmei; Hellot bestätigte diese Behauptung, indem er aus einer Auflösung des Zinks in Schwefelsäure weißen Vitriol darstellte. Endlich zeigte in diesem Jahre auch noch G. Brandt in den Denkschriften der Upsaler Akademie, die Basis des weißen Vitriols sei Zink; er bewies es, indem er weißen Vitriol calcinirte und mit Kohle und Kupfer erhitzte, wobei er Messing erhielt, und auch, indem er Zink in Schwefelsäure löste und krystallisiren ließ.

Zinkvitriol.

Der Blende erwähnt Basilius Valentinus in seinem letzten Testament da, wo er von dem Bleierz spricht. Agricola sagt, Blende sei galena inanis, ein unnützes Bleierz. Die Blende scheint hiernach so benannt worden zu sein, weil sie den täuscht, der aus ihr Blei gewinnen will; so hieß sie auch später pseudogalena und fausse galéne. Daß sie ein Zinkerz sei, zeigte zuerst Brandt 1735. — Künstliches Schwefelzink darzustellen, bemühten sich Malouin (1743) und viele Andere vergebens, so daß um 1780 angenommen wurde, beide Substanzen haben gar keine Verwandtschaft zu einander. Daß sich eine Verbindung darstellen lasse, wenn man Schwefel auf Zinkkalk in der Hitze einwirken lasse, behauptete der deutsche Chemiker Dehne 1781; Guyton de Morveau bestätigte es 1783, und glaubte, auch in der Blende sei verkalktes Zink mit Schwefel vereinigt.

Schwefelzink.

Das Chlorzink (mit Zinkoxyd verunreinigt) stellte zuerst Glauber dar. In seinen furnis novis philosophicis (1648) lehrt er das oleum la-

Chlorzink.

Chlorzink. pidis calaminaris bereiten; man soll Galmei mit starker Salzsäure digeriren und die Lösung stark erhitzen, so gehe das Phlegma davon und es bleibe »ein dickes oleum, so fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht sonderlich corrosivisch, denn der spiritus salis hat sich an dem Galmei matt gefressen und also seine Schärfe dadurch verloren. Dieses oleum muß vor der Luft wohl verwahrt werden, sonsten es in wenig Tagen viel Luft an sich zeucht, und zu Wasser wird.« Daß die gesättigte Auflösung des Zinks in Salzsäure bei starker Hitze einen Theil ihrer Säure fahren läßt, beobachtete Wenzel 1777. Zinkbutter durch Destillation von Zinkblumen mit Salmiak stellte Hellot 1735 dar; durch Destillation von Zink mit Quecksilbersublimat Pott 1741. Daß Zink in dephlogisirter Salzsäure (Chlor) zu einer butterähnlichen Substanz zerfließe, beobachtete zuerst der Leipziger Professor Gallisch in seiner Abhandlung de acido salis ejusque dephlogisticatione (1782); daß dies bei fein vertheiltem Zink unter Feuererscheinung geschehe, Westrumb 1790.

Cadmium. Die Entdeckung des Cadmiums wurde im Frühjahre 1818 von Seiten mehrerer Chemiker gleichzeitig bekannt. Stromeyer *) hatte bereits im Herbst 1817 zuerst das Vorkommen dieses Metalls beachtet, bei der Untersuchung eines aus der chemischen Fabrik zu Salzgitter bezogenen kohlensauren Zinkoxyds, welches er in mehreren Hildesheimischen Apotheken antraf; das aus diesem dargestellte Zinkoxyd zeigte, ohne Eisen zu enthalten, einen Stich in's Gelbliche, und Stromeyer erkannte, daß dies von der Beimischung des Oxyds eines neuen Metalls herrühre, das er auch, aber nur in kleiner Menge, in mehreren anderen Sorten Zinkoxyd und in metallischem Zink auffand. Stromeyer war mit der Untersuchung desselben beschäftigt, als auch Hermann zu Schönebeck das neue Metall entdeckte. Dieser hatte Zinkoxyd, welches in Schlesien als Nebenproduct gewonnen

*) Friedrich Stromeyer war 1778 zu Göttingen geboren. Er wandte seine Studien anfangs der Botanik, später der Scheidekunst zu, in welcher er sich hauptsächlich unter Vauquelin ausbildete, und starb als Professor der Chemie zu Göttingen 1835. Von ihm erschienen: »Tabellarische Uebersicht der chemischen einfachen und zusammengesetzten Stoffe« (1806); »Grundriß der theoretischen Chemie« (2 Thle. 1808); »Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper« (1821).

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quittengelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der cadmia fornacum, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Cadmium.

Zinn.
Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als κασσίτερος) und den Römern (als plumbum candidum oder als stannum) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch κασσίτερος wiedergiebt,

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

welches man später wiederum mit Zinn übersetzte; was κασσίτερος damals bedeutete, ist indeß ungewiß, und zudem ist in jener Uebersetzung für Bedil in einzelnen Fällen auch μόλιβος (Blei) gesetzt. Es läßt sich somit nicht erweisen, daß die Israeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, so wurde es von dem Blei nicht so genau unterschieden, daß beide Metalle stets mit verschiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenso ungewiß stellt sich bei näherer Untersuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den östlich wohnenden Völkern gebracht haben sollen, Zinn gewesen sei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß κασσίτερος der Griechen unbedenklich für unser Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. sagt, κασσίτερος komme von den Cassiteriden, Inseln, deren Lage er nicht kannte, die aber später allgemein als britannische Inseln betrachtet wurden. Unentschieden ist es, ob diesen Inseln dieser Name von dem Metall, das sich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte seines Vorkommens erhalten habe; ebenso unentschieden, der Sprache welches Volkes das Wort κασσίτερος eigentlich entstamme. Bei den Griechen findet es sich schon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieser von der so bezeichneten Substanz angiebt, läßt nicht entscheiden, ob unser heutiges Zinn damit gemeint sei; es spricht sogar mehr gegen diese letztere Ansicht als für sie. Mit jenem Metall waren die Beinschienen, Harnische und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt so für lange Zeit, was κασσίτερος eigentlich gewesen sei; eine zinnhaltige Legirung scheint indeß Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verstehen, wo er in seiner Schrift de mirabilibus auscultationibus sagt, Celtischer κασσίτερος solle leichter schmelzen als Blei, sogar schon im Wasser, auch färbe es ab.

Bestimmter läßt sich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung unter κασσίτερος unser heutiges Zinn gemeint gewesen sei; wenigstens war dieses sicher das plumbum candidum oder album der Römer, und Plinius sagt ausdrücklich, plumbum candidum und cassiteron seien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als plumbum nigrum und plumbum candidum oder album bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht wesentlich verschieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten Eines Metalls, als zwei verschiedene Metalle gesehen zu haben scheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, sagt er.) Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) sei theurer als das Blei; man sage, es werde aus den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt, gewiß aber sei es, daß es in Portugal und dem spanischen Gallicien vorkomme. Dieses unterscheide sich dadurch vom Blei, daß in dem ersteren kein Silber enthalten sei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, aber nicht durch seine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es sei nicht so biegsam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, sagt Plinius, die Biegsamkeit von Zinn und Blei mit der von dürren und feuchten Substanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche später allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieses Metalls gebildet wurde. Bei Plinius selbst ist aber stannum nicht Zinn, sondern es scheint zur Bezeichnung verschiedenartiger Metalllegirungen gebraucht worden zu sein. Plinius erwähnt desselben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder silberhaltigen Erzen) spricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, so viel Unsicheres auch sonst diese Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht ist, ob Plinius von den

*) Hinsichtlich der Angabe dieses Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, scheint sich Plinius zu widersprechen, sofern er kurz vorher sagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu sehen, Silber schmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausspruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieses (die entstehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüssig werde (so daß schon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabsichtigt ist)?

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

verschiedenen Producten, die in drei Perioden Eines Schmelzprocesses sich bilden, redet, oder von drei verschiedenen Schmelzprocessen (Ausschmelzen silberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Glätte). Auch entstehe stannum durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (fit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zusatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälscht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, sofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemischt zur Darstellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundusina [von Brindisi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erst seit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateinischen Schriftstellern das griechische *κασσίτερος* durch stannum wiedergegeben ist.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer seiner auszeichnenden Eigenschaften, so namentlich seines Geschreies (des Geräusches bei dem Biegen). In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum; stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verkalkenden Substanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (spröde Legirungen giebt), praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal diabolus metallorum, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur sehr wenig zunimmt). Plinius spricht nicht von der Verzinnung des Eisens. Noch Agricola nennt diese nicht, da wo er in seiner Schrift de natura fossilium von den Mitteln spricht, Eisen gegen Rost zu schützen, aber in derselben Schrift erwähnt er später dieser Kunst. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes sevum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Doch scheint die Verzinnung des Eisens damals wenig allgemein gewesen zu sein, denn man findet gewöhnlich angegeben, sie sei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erst hundert Jahre später kam sie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Versuche gemacht, diesen Gewerbszweig einzuführen, und seit 1726 einzelne Fabriken errichtet.

Verzinnen.

Oxyde des Zinns.

So früh auch bekannt war, daß sich das Zinn leicht verkalken läßt, so spät erst wurden die verschiedenen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden. B. Pelletier zeigte zuerst 1792, daß sich das Zinn in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen und so zwei Reihen von Salzen bilden kann. Proust führte Pelletier's Untersuchungen weiter aus. Doch herrschte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff; so hielten einige Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnasche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerstoff enthalte, als das jetzt sogenannte Zinnoxydul. Berzelius unterschied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflösung des Metalls durch Salzsäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wässerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieselbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt so viel Sauerstoff als das erstere. Diese Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelst Zinn und Salpetersäure dargestellte seien im Sauerstoffgehalt verschieden, gründete sich hauptsächlich auf ihr verschiedenes chemisches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demselben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid sich verhalte, wie der Sauerstoffgehalt in dem Zinnoxydul und dem mit Salpetersäure bereiteten Zinnoxyd, woraus zu schließen war, das in dem wässerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoxyd habe denselben Sauerstoffgehalt, wie das mit Salpetersäure bereitete. Auch Gay-Lussac äußerte 1816 die Vermuthung, das aus wässerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeschiedne Zinnoxyd sei

dieselbe Oxydationsstufe, wie das unlösliche mit Salpetersäure dargestellte Zinnoxyd, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoxyds, worin auf dieselbe Menge Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten sei, als in dem Oxydul, war somit widerlegt; daß die erstere Verbindung doch existirt und wie sie dargestellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn.

Von der Verbindung des Schwefels mit geschmolzenem Zinn spricht Kunkel in seinem Laboratorium chymicum; sie war indeß schon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieser Verbindung der Sublimation derselben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zusatz; doch drückt er sich so unbestimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnsulfids zugeschrieben werden darf; ebensowenig weiß ich, ob er sonst wo sich so deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geschieht, als den Entdecker dieser Verbindung ansehen kann. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Judengold, aurum mosaicum oder musivum, Musivgold u. s. w. genannt; damals auch stellte man es schon durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieser Zubereitung hielt man es für quecksilberhaltig und gebrauchte es als antisyphilitisches Mittel. Vollständigere Versuche über seine Zubereitung stellte zuerst der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abwesenheit des Quecksilbers in dieser Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchst oxydirtem Zinn, Proust 1805 Schwefel und Zinn mit sehr wenig Sauerstoff verbunden für die Bestandtheile des Musivgoldes. J. Davy und Berzelius bewiesen 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs in dieser Verbindung.

Chlorzinn.

Libavius erwähnt in seiner Praxis alchymiae (1605) und in seinem Syntagma selectorum arcanorum (1611) der rauchenden Flüssigkeit, welche man durch Destillation des Zinns (oder Zinnamalgams) mit Quecksilbersublimat erhält. Diese Flüssigkeit heißt bei ihm liquor oder spiritus argenti vivi sublimati, später gewöhnlich spiritus fumans Libavii oder auch manchmal fumigatorium perpetuum joviale. Daß sie mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarre, bemerkte Demachy 1770. Wässeriges

Zinnchlorid, durch Auflösen von Zinn in Königswasser, ist seit ungefähr 1630 bekannter, wo Drebbel seine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Lösung des Zinns in reiner Salzsäure wurde lange mit der in Salpetersalzsäure verwechselt; B. Pelletier unterschied sie zuerst 1792. — Aus der ersteren Lösung stellte den Zinnbaum zuerst Ilsemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Salpetersaures Zinn.

Boyle bemerkte in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpetersäure das Zinn mehr zerfrißt als auflöst; in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen schon angegeben, daß die Auflösung des Zinns in (verdünntem) Scheidewasser leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beschäftigte sich viel damit, die Auflösung des Zinns in Salpetersäure zuwege zu bringen, und giebt in seinem Laboratorium chymicum an, man müsse das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhitzung zu vermeiden; in der Wärme schlage sich weißer Zinnkalk nieder.

Blei.

Daß den Israeliten das Blei bekannt gewesen sei, wird daraus geschlossen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Testaments unter dem Wortlaut Oferet Erwähnung findet, in der ältesten griechischen Uebersetzung bereits durch *μόλιβος* wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unser jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß schon bemerkt, daß zu den Zeiten der Israeliten, wenn Blei und Zinn damals schon bekannt waren, diese Metalle doch noch oft verwechselt worden zu sein scheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erst bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterschieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausschmelzen silberhaltigen Bleierzes sagt, habe ich schon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Wasserleitungen, und Plinius giebt an, das Blei könne nicht ohne Zinn, so wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöthet werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Bleioxyd.

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterschieden. Molybdaena und

Bleioxyd. galena scheinen bald Bleiglanz, bald verkalktes Blei zu bedeuten. Dioskorides sagt, gebranntes Blei werde dargestellt, indem man dünne Bleistreifen mit Schwefel erhitze und beständig umrühre, bis das Blei zu Asche verbrannt sei; er warnt vor dem schädlichen Dunst, der hierbei aufsteige. Aber er giebt auch an, daß Andere bei dieser Darstellung statt des Schwefels Bleiweiß zusetzen, und daß noch Andere das Blei ohne Zusatz bei stärkerem Feuer unter stetigem Umrühren erhitzen, was aber eine schwierigere Darstellungsweise sei, da das Product dann leicht die Farbe der Bleiglätte annehme. Außer dem, was bei Dioskorides *μόλυβδος κεκαυμένος* (gebranntes Blei, bei Plinius plumbum ustum) heißt, wird noch eine ähnliche Substanz als *σκωρία μολύβδου* (Bleischlacke, scoria plumbi) unterschieden, welche gelblich von Farbe und glasig sei; eine andere als *μολύβδαινα* (Bleiglätte, galena), welche der Silberglätte gleiche, gelb und glänzend sei, in den Oefen, wo Silber bereitet werde, entstehe, und zur Bereitung von Pflastern diene; eine andere als *σκωρία ἀργύρου* (Silberschlacke, scoria argenti bei Plinius, welcher sagt, sie sei der molybdaena ähnlich); endlich noch eine als *λιθάργυρος* (Silberglätte), welche aus Blei oder Silber gebrannt werde. So betrachtete man die verschiedenen Abarten einer und derselben Substanz als ganz verschiedene Körper. — Dioskorides und Plinius geben noch an, die Molybdäna komme auch natürlich vor; der Letztere sagt, zum Unterschied werde die in Silberöfen durch Brennen erzeugte molybdaena metallica genannt *).

Mennige. Das rothe Bleioxyd wurde schon zu Plinius' Zeit dargestellt; doch war es nach diesem nur Wenigen bekannt. Minium bedeutet bei ihm sowohl Zinnober als auch Mennige, und die Nachrichten über beide Substan-

---

Bleiglas. *) In mehreren Arten antiken Glases hat man ziemliche Quantitäten Bleioxyd gefunden, was es wahrscheinlich macht, daß die Anwendung des Bleioxyds zur Glasbereitung den Alten bekannt gewesen sei. Den Glasflüssen, welche Edelsteine nachahmen sollen, Bleioxyd zuzusetzen, schrieb Porta in seiner Magia naturalis (1567) vor.

Bleiglasur. Geber sagt in seiner Schrift de investigatione magisterii, man solle Kochsalzlösung in vase terreo plumbato, et non in metallo, abdampfen; ist hier die Rede von einem mit Bleiglasur versehenen irdenen Geschirre? Mit Bestimmtheit wird der Bleiglasur vom 13. Jahrhundert an erwähnt; Albertus Magnus spricht in seiner Schrift de Alchymia von der Glasur mit Mennige, Petrus Bonus von Ferrara, der in der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts lebte, in seiner Margarita pretiosa von der Anwendung einer Mischung von Zinn und Blei zu demselben Zwecke.

Mennige.

zen sind unsicher, da vielfache Verwechselungen zwischen ihnen stattfanden (vergl. auch die Geschichte des Zinnobers). Plinius sagt, außer dem minium, welches argentum vivum gebe, existire noch ein anderes, das aus (bleihaltigen) Silber- oder Bleierzen erhalten werde; diese, in Oefen geröthet, gebrannt und gemahlen, geben ein secundarium minium, perquam paucis notum. An einer andern Stelle sagt er, Sandarach (rothes Schwefelarsenik) werde nachgemacht aus gebranntem Bleiweiß, ex cerussa in fornace cocta, und anderswo auch ausdrücklich, das Bleiweiß werde durch Feuer roth; cerussa, si coquatur, rufescit. (Auch Dioskorides sagt, man brenne das Bleiweiß, bis es roth wie Sandarach werde.) Später bedeutet minium, welches also zuerst zur Bezeichnung des Zinnobers gebraucht wurde, immer die Verfälschung des Zinnobers oder das rothe Bleioxyd. Unter diesem Namen wird das letztere in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften angeführt (z. B. in der Summa perfectionis magisterii: plumbum aduritur et fit minium); ebenso heißt es bei Albertus Magnus und allen Folgenden.

Braunes Bleioxyd.

Scheele wußte bereits, daß die Mennige durch wässeriges Chlor dunkel gefärbt wird; eine gleiche Wirkung beobachtete schon Priestley von der Salpetersäure. Proust und Vauquelin gaben über die Bildung des braunen Bleioxyds nähere Auskunft.

Daß eine Mischung aus Blei und Zinn sich besonders leicht und mit Aufschwellen verkalkt und dabei eine Art Verbrennung zeigt, hebt Stahl in seiner Schrift von dem sulphure (1718) hervor; er erwähnt auch, daß Glauber hieraus den Schluß gezogen habe, in dem Blei stecke ein Salpeter, der mit dem Schwefel des Zinns sich entzünde.

Schwefelblei.

Das natürlich vorkommende Schwefelblei scheint, wie schon oben bemerkt, den Alten bereits bekannt gewesen zu sein. Doch dauerte es lange, bis seine Zusammensetzung richtig eingesehen wurde, so daß noch Kunkel den Schwefelgehalt desselben leugnete. Daß das Eisen bei dem Erhitzen mit Schwefelblei aus diesem das Metall abscheidet, wußte Boyle und empfahl diese Methode in seinem Previous hydrostatical way of estimating ores zur Bereitung des Bleies im Großen. — In der Bildung des Schwefelbleies aus bleihaltigen Flüssigkeiten mit gewissen schwefelhaltigen Substanzen lernte man eine Reaction auf das erstere Metall kennen, und da die Auffindung des Bleies eine der ersten Bestrebungen der analytischen Chemie auf

Nachweisung des Bleies.

Schwefelblei. nassem Wege war und hauptsächlich die fortgesetzte Untersuchung dieses Gegenstandes zur Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse führte, so mögen einige genauere Angaben über diese Reaction hier beigebracht werden.

Anlaß zu der Aufsuchung von Mitteln, durch welche man Blei in Flüssigkeiten nachweisen könne, gab hauptsächlich die Verfälschung des Weins mit jenem Metall. — Schon bei den Römern, wo man bereits eingekochten Most anwandte, um schlechtere Weine zu verbessern, empfahlen die Schriftsteller über Landwirthschaft, das Einkochen in bleiernen Gefäßen vorzunehmen. Ungewiß ist, ob man damals schon an dem Blei die Eigenschaft, dem Weine die Säure zu benehmen, erkannt habe; Plinius spricht von der Anwendung des Bleies bei saurem Weine, die aber nicht geschah, um diese Eigenschaft aufzuheben, sondern um ihr Dasein gewisser zu erkennen; die Probe, ob ein Wein sauer werden wolle, war damals die, daß man einen Bleistreifen hineinlegte und zusah, ob dieser seine Farbe verändere (angegriffen werde). Später wird die Versüßung des Weins durch Blei erst wieder durch Andreas Jessner angegeben, welcher in seiner »Kunstkammer« (1595) sagt, der Wein bleibe süß, wenn man drei bis vier Pfunde Blei in das Faß lege. Die Verfälschung des Weins mit Bleiglätte ist neueren Ursprungs; der Tübinger Professor Johann Zeller berichtet in seiner Dissertatio de docimasia vini lithargyrio mangonisati (1707), dieser Betrug sei in Frankreich aufgekommen. In diesem Lande wurde demselben in der That schon 1696 durch eine Verordnung zu wehren gesucht; zu derselben Zeit kommt diese Weinverfälschung auch in Deutschland, namentlich in Würtemberg, vor.

In den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von 1696 werden mehrere Untersuchungen von Wein, der mit Bleiglätte verfälscht war, angeführt. Eberhard Göckel, Arzt zu Ulm, glaubte diesen Zusatz dadurch nachweisen zu können, daß er den verdächtigen Wein mit Schwefelsäure mischte und zusah, ob er sich trübte; der Freiburgische Professor Johann Jacob Franz Vicarius prüfte auf dieselbe Art, wandte aber statt der Schwefelsäure fixes oder flüchtiges Alkali an. 1707 empfahl Zeller in der eben erwähnten Schrift als ein sichereres Reagens auf Blei den Extract von Auripigment mit Kalkwasser (die Wirkung dieser Flüssigkeit auf Bleisolution war schon früher bekannt; der französische Arzt Peter Borel von Castres beschrieb bereits in seinen Historiis et observationibus medico-physicis 1653 die Bereitung der Auflösung von Auripigment und

Kalk, welche er von einem Apotheker zu Montpellier, Brossan, gelernt hatte; diese Auflösung heißt bei Borel aqua magneticae longinquo agens, weil sie mit Bleiessig gemachte Schriftzüge, selbst durch viele Blätter Papier oder ein Brett hindurch, durch ihren Dunst schwärze und sichtbar mache). Zeller schrieb vor, eine Unze Auripigment und zwei Unzen gebrannten Kalk gepulvert mit so viel Wasser eine Viertelstunde lang zu kochen, daß man nachher zwei Unzen klare Flüssigkeit abgießen könne; diese bildete die sogenannte Würtemberger Weinprobe *), nach deren Anzeige man unbedenklich bei gerichtlichen Untersuchungen verfuhr, bis 1779 Delius in Erlangen zeigte, daß bei ihrer Anwendung auch ein schwarzer Niederschlag erfolgen kann, wenn kein Blei zugegen ist. Fourcroy und Hahnemann schlugen 1787 gleichzeitig die Anwendung des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers zur Auffindung des Bleies vor; Fourcroy empfahl das reine Schwefelwasserstoffwasser, Hahnemann das angesäuerte, weil es nur das Blei, nicht das etwa im Wein enthaltene Eisen, mit dunkler Farbe niederschlage; zuerst schrieb er vor, die Probeflüssigkeit aus Kalkschwefelleber mit Wasser, Weinstein und etwas Salzsäure, 1795, sie aus Kalkschwefelleber und Weinsäure zu bereiten; die so dargestellten Präparate wurden als Hahnemann'sche Weinproben bezeichnet.

Schwefelblei.

Das kohlensaure Bleioxyd war den Alten bekannt. Schon im 4. Jahrhundert vor Chr. beschreibt Theophrast in seiner Schrift περὶ λίϑων (über Steine) die Zubereitung des Bleiweißes; man setze Blei der Einwirkung von Essig aus, und kratze nach einiger Zeit die entstehende Substanz ab. Das Abgeschabte reibe und behandle man mit Wasser; das zuletzt sich absetzende sei ψιμύϑιον. Dioskorides, Plinius und Vitruv berichten über dieselbe Darstellungsweise, die Ersteren erwähnen aber außerdem noch einer andern, wonach psimmythium oder cerussa auch so entstehe, daß man die Auflösung von Blei in Essig zur Trockne bringe. Es wurde sonach essigsaures Blei mit dem Bleiweiß verwechselt, ebenso wie auch das gebrannte Bleiweiß von dem ungebrannten nicht genau unterschieden worden zu sein scheint. — Bleiweiß wird bei Geber erwähnt, der in seiner Summa perfectionis magisterii sagt: plumbum ponendo super vaporem aceti fit

Bleiweiß.

*) Zeller selbst und nach ihm wieder Demachy 1770 machten darauf aufmerksam, daß auch andere Arten Schwefelleber dieselben Dienste thun, wie die aus Auripigment und Kalk bereitete.

Bleiweiß.

cerussa; aber in seiner Schrift de investigatione magisterii glaubt er es zu reinigen, indem er es in essigsaures Salz verwandelt (vergl. bei essigsaurem Bleioxyd).

Allen Späteren ist das Bleiweiß gleichfalls bekannt; Basilius Valentinus rieth aber schon, zu chemischen Arbeiten selbst bereitetes anzuwenden, weil das käufliche verfälscht sein könne. Wie schon Theophrastos das Bleiweiß neben den Grünspan gestellt hatte, so galten diese beiden Körper bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts für ähnliche Verbindungen. Wie Geber glaubte, das Bleiweiß werde durch Auflösen in Essig und Abdampfen nicht verändert, sondern nur gereinigt, meinte auch Libavius in seiner Alchymia (1595): Scobs Saturni solvitur acri aceto in lacteum liquorem, qui abstracta humiditate relinquit cerussam. N. Lemery behauptete in seinem Cours de chymie (1675), das Bleiweiß eigne sich am besten unter allen Bleipräparaten zur Auflösung in Essigsäure, weil es selbst schon solche Säure enthalte (à cause du vinaigre dont la ceruse est déja empreinte). Noch Macquer scheint 1778 geneigt, das Bleiweiß für eine Verbindung von Essigsäure mit Blei anzusehen. Doch hatte Bergman schon 1774 in seiner Abhandlung de acido aëreo gezeigt, das Bleiweiß sei nur kohlensaures Bleioxyd (calx plumbi aërata).

Chlorblei.

Die älteste auf das Chlorblei Bezug habende Beobachtung ist wohl die, welche Dioskorides anführt, daß λιθάργυρος (Silberglätte) mit Steinsalz und warmem Wasser weiß werde. Nach der Entdeckung und Benennung des Hornsilbers wurde das analoge Chlorblei als Hornblei, plumbum corneum, benannt. Hornblei, aus der Lösung des Bleies in Scheidewasser durch Salzwasser gefällt, anstatt Bleiweiß als Farbe anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi 1656. — Die gelbe Farbe, welche aus Chlorblei und Bleioxyd besteht und jetzt als Casseler Gelb bekannt ist, wurde schon 1787 in England im Großen dargestellt; Turner, welcher damals ein Patent auf die Abscheidung des Natrons aus Kochsalz durch Bleioxyd nahm, bereitete sie durch Calcination des weißen Rückstandes, der sich hierbei bildet. Daß sich das salzsaure Blei mit einem Ueberschuß von Bleioxyd verbinden könne und dann bei der Calcination gelb werde, zeigte auch Vauquelin 1799.

Salpetersaures Bleioxyd.

Das salpetersaure Bleioxyd kommt bereits in des Libavius Alchymia (1595) vor; es heißt hier calx plumbi dulcis. Fit per aquam for-

tem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locato. Fit instar crystallorum.

Leichtflüssiges Metall.

Daß eine Legirung aus Zinn und Blei leichtflüssiger ist, als jeder dieser Körper für sich, war schon zu Plinius' Zeit bekannt, wie aus seinen Angaben über das Löthen dieser Metalle hervorgeht (vergl. Seite 131). Ein noch leichtflüssigeres Metallgemisch durch Zusatz von Wismuth darzustellen, versuchte zuerst Newton, wie mehrere seiner Landsleute versichern. Homberg empfahl 1699 eine Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Blei, Zinn und Wismuth als besonders leichtflüssig zum Injiciren anatomischer Präparate. Die leichtflüssigste Mischung aus diesen Metallen darzustellen bemühten sich später besonders Valentin Rose der Aeltere und Marggraf 1771 und d'Arcet 1775.

Eisen.

Das Eisen war den Völkern des Alterthums, über welche wir die genauesten Kenntnisse haben, bekannt. Moses erwähnt des Eisens und der Oefen, in welchen dieses Metall geschmolzen wurde, und läßt die Bekanntschaft mit demselben bis vor die Sündfluth zurückgehen, indem er aus jener Zeit Tubalcain als einen Künstler in Erz und Eisen nennt. Bei Homer wird auf die Bearbeitung des Eisens hingewiesen; die Griechen verlegten die erste Bekanntschaft mit dieser Kunst in die fabelhafte Zeit des Prometheus und der Cyklopen; nach Hesiod wurde die Kenntniß des Eisens von Phrygien nach Griechenland durch die Daktyler gebracht, welche zur Zeit des Minos (nach Einigen in dem 15. Jahrhundert vor Chr.) nach Kreta kamen. Aber noch in späterer Zeit war der Gebrauch des Eisens einigen Europa nahe wohnenden Völkern unbekannt; Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. berichtet dies von den Massageten, einem scythischen Volksstamme. Sicher ist, daß früher allgemein zu der Bereitung vieler Geräthschaften, welche jetzt aus Eisen verfertigt werden, Kupferlegirungen angewandt wurden, daß überhaupt die Bearbeitung des Eisens und die Verbreitung des Gebrauchs desselben lange Zeit weit hinter der des Kupfers und seiner Legirungen zurückblieb. Isidorus sagt im 7. Jahrhundert: Ferri usus post alia metalla repertus est. Agricola stellt in seiner Schrift de veteribus et novis metallis die Angaben der Alten über die erste Bear-

Eisen. beitung, Schmieden, Schweißen und Gießen, des Eisens zusammen: Fabricam ferrariam invenerunt Cyclopes, qui nobiles aerarii et ferrarii fabri fuerunt; conglutinationem ferri excogitavit Glaucus Chius; ejus fundendi artem Theodorus Samius.

Ueber die Darstellung des Eisens haben uns die Alten keine hinlänglich genaue Angaben hinterlassen, daß sie in Kürze mitgetheilt werden könnten, und zu einer weitläufigen Untersuchung ist hier nicht der Ort. Der Magneteisenstein scheint das Eisenerz gewesen zu sein, aus welchem hauptsächlich das Metall dargestellt wurde.

Reactionen. Nur wenige Anzeigen eines Eisengehaltes waren den Alten bekannt. Plinius sagt, wo Eisen natürlich vorkomme, werde dies leicht an der Farbe der Erde erkannt. Daß damals die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol durch Galläpfelsaft nachgewiesen wurde, habe ich im II. Theile, Seite 51, erwähnt. Wissenschaftlich angewandt wurde dieses Reagens durch Paracelsus, welcher mittelst desselben Eisen in Mineralwassern nachweisen lehrte. Daß Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, Blauholz und andere adstringirende vegetabilische Substanzen die Eigenschaft haben, mit Eisensolution eine schwarze Farbe zu geben, wußte Boyle; in dem zweiten Theil seiner Schrift: The usefullness of experimental philosophy (1671) gab er bereits an, wie man mit reinem Wasser schreiben könne (3 Theile calcinirter Vitriol, 2 Theile Galläpfel und 1 Theil arabisches Gummi sollen gepulvert auf Papier eingerieben werden; die mit reinem Wasser auf solches Papier gezogenen Schriftzüge färben sich sogleich schwarz). Boyle wandte auch den Magnet an, um Eisen nachzuweisen. Derselben Mittel, wie Boyle, bediente sich auch Fr. Hoffmann, um den Eisengehalt gewisser Mineralwasser nachzuweisen; der sich aus ihnen absetzende Ocker wirke nach passender Behandlung im Feuer auf den Magnet, und die Mineralwasser selbst geben frisch, ehe sich das Eisen aus ihnen abgesetzt habe, mit Galläpfeln eine purpurne Farbe, wenn wenig, eine schwarze, wenn viel Eisen darin enthalten sei. — Die Reaction auf Eisen mit Blutlaugensalz führte Marggraf 1751 in die analytische Chemie ein, bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Regen- und Schneewassers und verschiedener Berliner Brunnenwasser.

Vorkommen. Hinsichtlich des Vorkommens des Eisens will ich hier noch der Entdeckung desselben in vegetabilischen Substanzen und im Blute erwähnen. Die Nachweisung eines Eisengehaltes war lange Zeit dadurch unsicher

gemacht, daß noch im 17. Jahrhundert ausgezeichnete Chemiker, wie z. B. Becher (vergl. Theil I, Seite 178), das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen sich zeigende Eisen nicht für ausgeschiedenes, sondern für neu gebildetes hielten. N. Lemery zeigte 1702 vor der Pariser Akademie, daß manche Asche eisenhaltig ist, insofern eine magnetisirte Klinge auf sie einwirkt. Aber so eingewurzelt waren die alten Vorurtheile, daß St. F. Geoffroy noch 1705, als er bei der Verbrennung von Vegetabilien stets eisenhaltige Asche erhielt, an die Möglichkeit glaubte, dieses Eisen sei durch die Verbrennung neu erzeugt. L. Lemery bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. Geoffroy vertheidigte seine irrige Ansicht 1707; er behauptete, allerdings lasse sich Eisen künstlich erzeugen, denn Thon mit Leinöl getränkt und geglüht enthalte jetzt mehr von diesem Metall, als vor dem Glühen darin gewesen sei. Lemery widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener Menghini in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach.

Vorkommen.

Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon Plinius sagt, das Eisen sei sehr verschiedener Art, je nach dem Einfluß der Erde und des Himmels (der Herkunft). Einiges sei sehr weich, anderes fragile et aerosum. Was das letztere Beiwort ausdrücken soll, ist nicht klar; gewagt dürfte es sein, diesen Ausspruch dahin zu deuten, daß das brüchige Eisen Kupfer enthalte. Basilius Valentinus sagt in dem zweiten Buche seines letzten Testaments, da wo er von dem Eisenerz, aber mit steter Bezugnahme auf das daraus darzustellende Eisen, handelt: »Der Eisenstein nimmt die höchsten Metalla an sich, Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei, davon er spröd und ohnartig wird, aber Gold und Silber schaden ihm nicht, die machen ihn geschmeidig; welcher nun kupferflößig, oder mit geringen Metalls-Arten vermischt ist, der zerfällt auch leichtlich«. Agricola unterscheidet noch nicht die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit; er sagt in seiner Schrift de re metallica auch nur, das schlechteste Eisen, welches auf dem Ambos unter dem Hammer wie Glas zerspringe, sei ferrum fragile et aerosum; ihm indeß ist wohl zuzutrauen, daß er das letztere Wort in der bestimmten Bedeutung als kupferhaltig gebrauchte. Auf welchen Beimischungen die Kaltbrüchigkeit und die Rothbrüchigkeit des Eisens beruhen, untersuchte 1751 Brandt; er urtheilte, daß die erstere Eigenschaft auf einer Beimischung von Arsenik, Wismuth oder Spießglanz beruhe, die

Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit. letztere auf einem Gehalt an Schwefelsäure. J. C. F. Meyer in Stettin erhielt 1780 aus Gußeisen einen weißen erdartigen Körper; er betrachtete ihn als die Ursache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferzen geschmolzenen Eisens, und stellte ihn aus solchem Eisen und aus diesen Erzen dar; er fand, daß man jenen Körper zu einem Korne von metallischem Aussehen schmelzen könne, und hielt ihn für ein neues Metall, welches er hydrosiderum oder Wassereisen nannte. Das weiße Pulver aus kaltbrüchigem Eisen, welches nach dem Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt, untersuchte 1781 auch Bergman; auch er schmolz es mittelst eines Flußmittels und Kohle zu einem metallischen Korne, und erklärte dieses für ein neues Metall, welches er siderum nannte. Aber schon 1784 berichtigte Meyer seine früheren Angaben dahin, das Wassereisen sei Eisen mit Phosphorsäure verbunden. Gleichzeitig fand dies auch Klaproth. Beide Chemiker bewiesen die Zusammensetzung des Wassereisens durch Synthese, analytisch zeigte sie zuerst Scheele 1785. So wurde erkannt, daß der Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht.

Stahl. In den Schriften der Israeliten findet sich keine Angabe, welche auf Härtung des Eisens durch Ablöschen im Wasser zu beziehen wäre. Bei den Griechen war diese Kunst früh bekannt; Homer sagt, als dem Polyphem das Auge durch Ulysses mit einem glühenden Pfahle ausgebrannt worden sei, habe es gezischt, wie wenn ein Schmied ein großes Beil oder eine Axt in kaltem Wasser ablösche, denn davon erhalte das Eisen seine Härte. Vorzügliche Kunstfertigkeit in der Bearbeitung des Eisens und Stahls schrieben die Alten den Chalybern zu, einer am schwarzen Meere wohnenden Völkerschaft; von diesem Namen soll dem Stahl bei den Griechen und Römern die Benennung χάλυψ, chalybs, beigelegt worden sein.

Ueber die Bereitung des Stahls bei den Alten fehlen genauere Nachrichten; einige unvollständige Angaben deuten darauf hin, daß man durch Umschmelzen des Roheisens ein stahlartiges Eisen gewonnen habe. Damals auch schon herrschte die noch jetzt hin und wieder gehegte Ansicht, Eisen oder schlechter Stahl verwandle sich durch längeres Aufbewahren unter der Erde in guten Stahl, indem der Rost die unedleren Bestandtheile ausziehe.

Plinius drückt sich über das Härten des Stahles so aus, daß man schließen möchte, die verschiedene Härte, welche glühendes Eisen oder Stahl durch das Ablöschen annimmt, habe man als auf der Verschiedenheit des dazu angewandten Wassers beruhend betrachtet; feinere Instrumente, sagt

Plinius noch, pflege man durch Ablöschen in Oel zu härten, da sie durch Wasser zu brüchig und spröde würden. (Nucleus ferri excoquitur in fornacibus ad indurandam aciem. — Summa autem differentia in aqua est, cui subinde candens immergitur. Haec alibi atque alibi utilior nobilitavit loca gloria ferri, — — quum ferraria metalla in his locis non sint. — — Tenuiora ferramenta oleo restingui mos est, ne aqua in fragilitatem durentur.)

Stahl.

Später hielt man allgemein den Stahl für ein besonders reines Eisen. Basilius Valentinus nennt ihn in seinem letzten Testament »das härteste, gereinigste, geschmeidigste Eisen«. Agricola lehrt in seiner Schrift de re metallica Frischstahl auf die noch gebräuchliche Art bereiten; auch er hält den Stahl für ein reineres Eisen, und bezeichnet ihn in seiner Schrift de natura fossilium als ein ferrum saepius liquefactum et a recrementis (von den Schlacken) purgatum. Libavius, in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (1606), vergleicht die Darstellung des Stahls aus dem Eisen mit der Bereitung des Cementkupfers durch Eisen: Ferrum mutatur in aciem fluorum mineralium et exstinctionis adjumento, et in cuprum auxilio chalcanthi. Deutlich spricht seine Ansicht über die Verwandlung des Eisens in Stahl N. Lemery in seinem Cours de Chymie (1675) aus: Le fer est un métal fort poreux, composé de sel vitriolique, de soulfre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec lesquelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alcali, tuent les acides du fer qui tenoient ses pores ouverts, et le rendent plus compacte. Diesen irrigen Ansichten wollen wir gleich die des Franzosen Demeste beifügen, welcher 1779 in seinen Lettres sur la chymie etc. behauptete, in dem gemeinen Eisen sei Zink enthalten, und auf der Entfernung dieser Beimischung beruhe die Verwandlung des Eisens in Stahl.

Stahl und die zunächst auf ihn folgenden Chemiker hatten über den Unterschied zwischen Stahl und Eisen eine Ansicht, die zwischen der früheren und der neueren in der Mitte steht. Nach ihnen ist der Stahl Eisen im vollkommneren metallischen Zustande; gemeines Eisen soll noch erdige Theile enthalten, Stahl hingegen mit Phlogiston gesättigt sein. Doch findet man nicht angegeben, daß in dem Anfange des 18. Jahrhunderts bereits das vermeintliche Phlogiston im Stahl specieller als Kohle gedeutet worden sei.

Stahl. Die eben erwähnte Ansicht theilte auch Reaumur, dessen 1722 zuerst erschienene Schrift: L'art de convertir le fer forgé en acier, mit Recht hochgeschätzt wurde. Reaumur sah zwar ein, daß der Stahl in mancher Beziehung ein Mittelding zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen ist, allein er hielt diese Erkenntniß nicht fest, sondern betrachtete das Schmiedeeisen als den Uebergang von Gußeisen zu Stahl bildend; Gußeisen führe noch viele unmetallische, schlackige und schweflige Theile bei sich, Schmiedeeisen sei von diesen freier aber enthalte noch Eisenkalk, Stahl sei völlig metallisches Eisen. Brandt äußerte sich 1751 dahin, der Stahl enthalte mehr brennbare Bestandtheile, als das Schmiedeeisen, was er ziemlich undeutlich so ausdrückt: wenn das eigenthümliche brennbare Wesen des Eisens durch den Zusatz solcher Materien vermehrt werde, die eine ziemlich feuerbeständige Fettigkeit enthalten, so werde Stahl daraus. Besonders wichtig für die Erkenntniß dieses Gegenstandes waren die Versuche Bergman's (1781). Dieser widerlegte die Ansicht, Stahl sei reicher an Phlogiston oder in einem vollkommneren Zustande der Metallicität als Eisen; bei dem Auflösen von Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen gab das erste am wenigsten, der zweite mehr und das dritte am meisten Wasserstoffgas, und indem er die entwickelte Menge dieses Gases als den Maßstab des Phlogistongehaltes betrachtete, schloß er, Stahl enthalte weniger Phlogiston, als Schmiedeeisen; zur Controle dieser Folgerung untersuchte er auch, wieviel Stahl und wieviel Schmiedeeisen nöthig sind, um ein gewisses Gewicht Silber aus seiner schwefelsauren Lösung zu präcipitiren (wie er dadurch den Phlogistongehalt bestimmen zu können glaubte, siehe Theil II, Seite 362, und Theil III, Seite 143), und die Versuche bestätigten seine Ansicht. Dagegen fand er im Gußeisen mehr Graphit, als in dem Stahl, und in diesem mehr, als in dem Schmiedeeisen. Bergman erklärte diesen Graphit nicht geradezu für gewöhnliche Kohle, sondern definirte ihn, wie Scheele (vergl. Theil III, Seite 290) gethan hatte, als eine brennbare Verbindung aus Luftsäure und Phlogiston. Gußeisen geht nach Bergman in Stahl über durch Verminderung seines Gehaltes an Graphit und Vermehrung seines Gehaltes an Phlogiston, Schmiedeeisen umgekehrt.

Aehnlich sprach sich über den Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeeisen der Schwede Rinmann 1782 aus; auch er hob hervor, daß Schmiedeeisen bereits eine vollkommen metallische Substanz ist. Dieses muß nach ihm, um zu Stahl zu werden, noch mehr Phlogiston aufnehmen, als

zur vollkommenen Metallicität erforderlich ist; aber er erinnerte ausdrücklich, er verstehe hier unter Phlogiston nicht das gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Element, sondern das, was man sonst Plumbago (Graphit oder Reißblei) nenne. Auf seine Untersuchung folgte die von Monge, Vandermonde und Berthollet gemeinschaftlich ausgeführte und in den Memoiren der Pariser Akademie für 1786 publicirte. Nach ihnen enthält das Gußeisen Kohle und Sauerstoff; die verschiedenen Arten von Gußeisen entstehen je nach der verschiedenen Menge beigemischter Kohle; Schmiedeeisen ist das reinste Eisen, hält aber auch noch etwas Kohle und sehr wenig Sauerstoff; Stahl ist durchaus metallisirtes (sauerstofffreies), aber kohlehaltiges Eisen. Bei der Stahlbereitung durch Cämentation durchdringe die Kohle das Eisen. In demselben Jahre kam Guyton de Morveau zu denselben Folgerungen. Kirwan bestritt 1787, daß die Kohle einen so compacten Körper, wie Eisen, bei der Stahlbereitung durchdringen könne, wurde aber durch Monge 1788 widerlegt (vergl. Theil III, Seite 162). Das Schmiedeeisen wurde bald als sauerstofffrei betrachtet (so von Clouet 1799), aber im Gußeisen nahmen Mehrere noch im Anfange dieses Jahrhunderts einen Sauerstoffgehalt an.

Stahl.

Indischer Stahl war schon bei den Alten sehr geschätzt; der jetzt als Wooz bezeichnete wurde 1795 bekannt, wo einige Stücke desselben aus Bombay an die Royal Society nach London geschickt wurden; G. Pearson untersuchte ihn damals, aber erst Faraday und Stodart fanden 1819, daß er seine auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an Aluminium verdankt.

Oxyde des Eisens.

So früh auch schon Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff bekannt und angewandt waren, so spät wurden erst die einzelnen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden und bestimmt. Eisenrost soll bereits von Aeskulap (den man in das 16. Jahrhundert vor Chr. setzt) arzneilich gebraucht worden sein; bei Dioskorides wird außerdem auch *σκωρία σιδήρου* (Hammerschlag?) genannt, als ein ähnliches, aber weniger wirksames Mittel wie der Eisenrost. Auch *αἱματίτης*, Blutstein, wird bei Dioskorides erwähnt; dieser führt noch an, daß man den Blutstein auch durch Brennen (Glühen) des Magnetsteins bereite, und bei dem Magnet erinnert er abermals, daß Einige den geglühten für Blutstein verkaufen.

Oxyde des Eisens.

Plinius erwähnt in gleichem Sinne des Eisenrostes, des Hammerschlages (squamae ferri) und des Magnets. Der Magnet selbst wurde nach ihm manchmal auch sideritis, Eisenstein, genannt; als eine Abart des Magnets wird hier der Blutstein angeführt, dabei aber bemerkt, er habe nicht dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der erstere. Deutlich spricht sich Plinius noch aus über die Anziehung des Eisens durch den Magnet, und darüber, daß sich diese anziehende Kraft auf das Eisen übertragen läßt (so z. B. wo er von dem Eisen handelt: De magnete lapide suo loco dicemus, concordiaque quam cum ferro habet. Sola haec materia vires ab eo lapide accipit, retinetque longo tempore, aliud apprehendens ferrum). Auch auf einzelne Beobachtungen über die Anziehung zweier Magnete und über die Abstoßung von (magnetisirtem) Eisen durch den Magnet deutet Plinius hin, aber er berichtet unvollständig und deshalb irrig; als ein Kennzeichen des äthiopischen Magnets betrachtete man es z. B., daß er auch einen anderen Magnet anziehe; als eine besondere Eigenschaft eines gleichfalls in Aethiopien vorkommenden Minerals, Eisen abzustoßen. (Ueber den Ursprung des Namens Magnet vergl. Seite 83; bei Plato und bei Theophrast kommt dieses Mineral auch unter dem Namen des Heraklitischen Steins vor, welcher daher rühren soll, daß der Fundort des Magnets, Magnesia in Lydien, auch Heraklea geheißen habe.)

Rothes oder gelbrothes Eisenoxyd wurde bei den abendländischen Chemikern gewöhnlich als crocus martis bezeichnet; dieser Name kommt in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften vor. Die schwarzen Verbindungen von Eisen mit Sauerstoff wurden seit 1735 als aethiops martis bezeichnet; in diesem Jahre beschrieb unter diesem Namen L. Lemery die Verbindung, welche aus Eisenfeile und Wasser an der Luft entsteht. Nur wenige Angaben über die verschiedenen Methoden, wie der crocus martis dargestellt wurde, will ich hier mittheilen. Basilius Valentinus weist in seinem letzten Testament auf die Bereitung desselben durch Glühen des Metalls hin. Libavius beschreibt in seiner Alchymia viele Darstellungsweisen jenes Präparats; die durch Glühen des Metalls und Schlämmen des gebildeten Oxyds schreibt er dem Albucases zu; unter anderen erwähnt er auch der, eine Auflösung von Eisen in Essig abzudampfen und zu calciniren. Durch Glühen mit Salpeter und Auslaugen lehrte den nach ihm benannten crocus martis Zwelffer 1652 bereiten. — Colcothar oder Colchotar wird bei Basilius Valentinus genannt, in seiner Wieder-

holung von dem großen Stein der uralten Weisen; er erwähnt seiner im Zusammenhang mit der Darstellung der Schwefelsäure, und scheint bereits darunter den Rückstand von der Destillation des Vitriols verstanden zu haben.

Oxyde des Eisens.

Lange Zeit unterschied man die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach ihrer medicinischen Wirkung. Doch nahmen schon die Anhänger der phlogistischen Theorie an, der Eisenkalk könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Phlogiston verbinden. Scheele zeigte 1777, daß der Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit kaustischem Alkali in lufthaltigem Wasser oder an der Luft zu crocus martis wird, und daß dabei Sauerstoff verschwindet. Lavoisier unterschied in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Eisen in den Pariser Memoiren für 1782 zwei Oxydationsstufen dieses Metalls, den aethiops und den Ocker; als ersterer sei es in der schwefelsauren Lösung enthalten, als letzterer in der mit Salpetersäure in der Wärme bereiteten. Doch waren seine Angaben über den Sauerstoffgehalt der Oxyde sehr schwankend. In dem Anfang dieses Jahrhunderts herrschte große Verschiedenheit in den Ansichten über die Zahl der Oxydationsstufen des Eisens. Berthollet nahm an, es existire deren eine große Menge (vergl. Theil II, Seite 321 f.); Proust nahm deren nur zwei als eigenthümliche an, das Eisenoxyd und das Eisenoxydul, und betrachtete die anderen von verschiedenen Chemikern angenommenen als Verbindungen oder Mengungen der genannten. Proust's Ansicht vertheidigte 1807 Bucholz, während Thénard zu derselben Zeit sich für Berthollet's Meinung erklärte. Gay-Lussac nahm 1811 außer dem Eisenoxyd und dem Eisenoxydul noch Eine intermediäre Verbindung als eine selbstständige an. Die jetzigen Ansichten über diesen Gegenstand befestigte Berzelius.

Eisensäure.

In Beziehung auf die von Fremy 1840 entdeckte Eisensäure liegen schon aus früherer Zeit Beobachtungen vor, welche auf die Bildung einer intensiv gefärbten Verbindung von Eisen mit Kali gingen, und später lange unberücksichtigt blieben. Stahl bemerkt in seinem Specimen Becherianum (1702): Alcali solvit ferrum, combustione ferri dextra cum nitro; unde sal alcali nitri, causticum remanens, aliquam portionem ferri ita solvit, ut amethystino-purpureo colore limpido, etiam per filtrum secum ducat. Genau hundert Jahre später erschien in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie eine Arbeit von Ekeberg über die Yttererde; dieser

Eisensäure.

Chemiker spricht hier von dem Verhalten des Gadolinits bei dem Glühen mit Kali, und er bemerkt, daß man aus der dabei sich zeigenden Färbung nicht unbedingt nur auf Mangangehalt schließen dürfe. Er sagt: »Als ich eine starke Schmelzung vornahm, bekam die alkalische Auflösung eine dunkelrothe Pontakfarbe. Als ich sie abgoß und in die Wärme stellte, setzte sie einen ziegelrothen Eisenkalk ab«. In einer Note erinnert er zu dem ersten Satz: »die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunstein, denn ich habe gefunden, daß schon das Eisen allein bei seiner Auflösung in kaustischer Lauge die schönste Purpurfarbe geben kann, wenn nehmlich das Rösten vorhergegangen ist«.

Schwefeleisen.

Das natürlich vorkommende Schwefeleisen wurde bei den Alten von dem Kupferkies nicht gehörig unterschieden; πυρίτης, pyrites, Feuerstein, scheint den Eisenkies wie den Kupferkies bedeutet zu haben. Dioskorides sagt: πυρίτης εἶδός ἐστι λίθου, ἀφ' οὗ χαλκὸς μεταλλεύεται· ληπτέον μέντοι τὸν χαλκοειδῆ, εὐχερῶς δὲ σπινθῆρας ἀφιέντα (der Pyrites ist eine Art Stein, aus welcher Erz [Kupfer] dargestellt wird; zu nehmen ist der wie Erz aussehende, und welcher leicht Funken giebt). Hier gehen einzelne Angaben bestimmt auf Kupferkies, welcher doch viel sparsamer Funken giebt, als der Eisenkies. Uebrigens wurde nach Dioskorides der Pyrites mit Honig gebrannt arzneilich angewandt. Plinius unterscheidet schon mehrere Arten von Pyrites; nach ihm nennen Einige die Steinart, aus welcher Mühlsteine verfertigt werden, Pyrites, weil sie viel Feuer gebe; ein anderes Mineral dieses Namens sei dem Erz ähnlich, und nun wird des Dioskorides Bericht über den Pyrites mitgetheilt; endlich gebe es nach Einigen eine dritte Art Pyrites, welche vorzüglich leicht Feuer gebe und am schwersten sei; diese diente vorzüglich zum Feuerschlagen. — Noch Agricola unterschied Eisen- und Kupferkies nur als Varietäten Eines Minerals, doch auch in Rücksicht auf die Producte, die man daraus erhalten kann (Kupfer oder Eisenvitriol); nach dem erklärenden Register zu seinen metallurgischen Schriften ist: »Pyrites, Kis; pyrites argenteo colore, Wasser oder weißer Kis; pyrites aureo colore, geel Kis oder Kupferkis; pyrites atramenti sutorii parens, Atramentstein«.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Den Eisenvitriol scheinen die Alten nicht im reineren Zustande gekannt zu haben; doch bestand wohl zum größten Theil aus ihm, was die Römer atramentum sutorium nannten (vergl. Theil II, Seite 51), aber es wurde

Schwefelsaures Eisenoxydul.

dieses von dem Kupfervitriol nicht unterschieden. Außerdem wurden eisenvitriolhaltige und alaunhaltige Salze mit einander verwechselt (vergl. a. a. O. und Seite 56 ff. in diesem Theil). Nach Plinius hatte das atramentum sutorium eine bläuliche Farbe; dieses wurde aus natürlich vorkommenden Wassern durch Abdampfen erhalten; man stellte auch künstliches dar, von blasserer Farbe, welches man für weniger wirksam hielt. Das atramentum sutorium wurde in der Arzneikunde und zum Schwärzen des Leders angewandt (vergl. bei Kupfervitriol).

Geber scheint den Eisenvitriol gekannt zu haben; wenigstens schreibt er zu der Bereitung des Aetzsublimats vor, vitriolum rubificatum, wie es in der späteren lateinischen Uebersetzung heißt, zu nehmen, was wohl nur als gerösteter Eisenvitriol gedeutet werden kann. Mit Bestimmtheit erwähnt des grünen Vitriols zuerst Albertus Magnus (vergl. Theil III, Seite 63), aber über die Art der Darstellung desselben ist auch aus jener Zeit Nichts bekannt. Basilius Valentinus lehrt in seinem Traktat von natürlichen und übernatürlichen Dingen grünen Vitriol darstellen: »Nimm oleum vitrioli, solvir darin martem; mache einen Vitriol daraus«; in dem vierten Buch seines letzten Testaments giebt er eine gleiche Vorschrift, und schreibt vor, den Eisenvitriol durch Rösten in ein rothes Pulver zu verwandeln. Schwefeleisen und daraus Vitriol zu bereiten lehrt er in seinen Schlußreden: »Limaturam martis und Sulphur ana, calcinirs im Ziegelofen bis es Purpurfarbe werde, darauf geuß destillirtes Wasser, so extrahirt es ein schön grün Wasser; das zeuch ab ad tertias, laß schießen, so hast du einen künstlichen Vitriol«.

Agricola spricht in seiner Schrift de re metallica von Pyrites, der durch Verwittern Eisenvitriol gebe, und von solchem, der erst geröstet werde, damit er dann zu Vitriol verwittere; die letztere Bereitungsart vergleicht er mit der des Alauns: pyritae atramentosi, qui in numero mistorum sunt, ut aluminosi urantur, aquis diluantur, dilutum coquatur in cortinis plumbeis donec densetur in atramentum sutorium. In seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er ausdrücklich, hellgrüner Vitriol entstehe aus Eisenkies (atramentum sutorium subviride nascitur e pyrite pallido).

Die Reinheit des Eisenvitriols zu prüfen, lehrte N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie: Pour faire l'esprit de vitriol, il faut prendre un vitriol vert d'Angleterre, lequel étant frotté sur le fer, ne le fait

Schwefelsaures Eisenoxydul.

point changer de couleur, ce que montre qu'il ne participe point du cuivre. Um kupferhaltigen Eisenvitriol von dieser Verunreinigung zu befreien, schrieb Vigani in seiner Medulla chymiae 1683 vor, den unreinen Vitriol mit metallischem Eisen so lange in Berührung zu lassen, bis alles Kupfer ausgefällt ist.

Daß Schwefel und Eisenfeile in Berührung mit Wasser sich stark erhitzen, wurde durch N. Lemery 1700 bekannt, welcher damit kleine Vulcane nachbildete. Daß ein Gemenge von Schwefel und Eisen bei dem Verwittern Eisenvitriol giebt, beobachtete Lefevre 1730.

Darüber, auf was die Umwandlung des verwitternden Eisenkieses in Eisenvitriol beruht, wurden sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Mayow meinte in seinem Traktat de sal-nitro etc. (1669), der spiritus nitro-aëreus trete aus der Luft an den Schwefel des Kieses und verwandle ihn in Säure, welche sich mit dem Metall zu Vitriol verbinde: Vitriola e lapide, seu potius gleba salino-sulphurea, quam vulgo marchasitam vocant, conficiuntur; e qua igni commissa flores sulphuris vulgaris copia satis ampla eliciuntur; postquam autem gleba ea aëri, astrisque pluviis aliquandiu exposita est, et dein, prout ejus fert natura, sponte sua fermentata est, eadem vitriolo ubertim impraegnabitur. Nimirum spiritus nitro-aëreus cum sulphure metallico marchasitarum istarum effervescens, partem earum fixiorem in liquorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque, tandemque cum iis in vitriolum coalescit. Henckel hingegen glaubte in seiner Pyritologia (1725), die Luft liefere dem Kies salzige oder saure Theile, durch welche er zu Vitriol werde. Brandt meinte in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1741, der geröstete oder verwitternde Eisenkies ziehe aus der Luft nur Feuchtigkeit an, um zu Vitriol zu werden. Lavoisier zeigte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777, daß der Schwefelkies bei dem Verwittern Sauerstoffgas absorbirt, und erklärte hieraus die Bildung des Vitriols den antiphlogistischen Grundsätzen gemäß. Diese Ansicht wurde zwar von den Gegnern Lavoisier's bestritten (wie denn z. B. Scopoli 1783 dagegen einwandte, die Luft in den Schemnitzer Gruben, wo stets viele Kiese verwittern, sei sehr gut zum Athmen, und zeige in keiner Weise Mangel an Sauerstoff; es sei anzunehmen, in den Kiesen sei nicht so viel Phlogiston enthalten, daß alle darin befindliche Schwefelsäure zu Schwefel gemacht sei; die freie Schwefelsäure ziehe Feuch-

tigkeit aus der Luft an, und nur auf dem Zutreten von Wasser zum Kies beruhe die Vitriolbildung), aber mit der Anerkennung der übrigen antiphlogistischen Lehren gleichfalls allgemein angenommen.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Daß sich eine Auflösung von Eisenvitriol an der Luft trübt, erklärte bereits Bergman als auf der Einwirkung des Sauerstoffgases (der reinen Luft) beruhend; das Eisen in der Lösung werde dadurch stärker verkalkt, und da es in diesem Zustande mehr Säure zur Lösung nöthig habe, als vorhanden sei, falle es nieder (Eisenvitriollösung bleibe klar, nisi menstruum sorbuerit aërem purum, qui phlogiston fortissime attrahit, ideoque hujus portionem basi vitrioli eripit; sed haec calcinata jam plus quam antea requirit acidi, ut suspensa haereat, quod si non additur, ferrum sub ochrae facie necessario decidit, sagt er in seiner Dissertatio de analysi aquarum 1778).

Chloreisen.

Wässeriges Eisenchlorid kannte Glauber; in seinen novis furnis philosophicis (1648) lehrt er oleum martis bereiten; man soll Eisen in Salzsäure lösen und in einem Kolben abdampfen; »in fundo bleibt eine blutrothe massa, welche so hitzig als ein Fewer auf der Zunge ist. — — Sie muß vor der Luft wohl bewahrt werden, sonst fleußt es in ein geel oleum. — — Wenn man solche rothe massam, ehe sie in ein oleum zerflossen, in ein oleum arenae vel silicum« (kieselsaures Kali) »leget, so wächst in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Aesten und Zweigen, wunderbarlich anzusehen«. Diese Vegetation wurde Glauber's Eisenbaum genannt; als Lemery's Eisenbaum wurde der Niederschlag bezeichnet, den fixes Alkali in salpetersaurer Eisenlösung hervorbringt, und an welchem L. Lemery 1706 dendritische Structur wahrnahm. — Boyle's Experimenta et observationes physicae (1690) enthalten die Wahrnehmung, daß sich aus einer Auflösung von Eisen in Salzsäure Krystalle bilden können, welche in Weingeist löslich sind.

Die Auflösung des Eisenchlorids in Weingeist bildete während des vorigen Jahrhunderts ein Geheimmittel, welches großes Aufsehen machte und dessen Bereitung viele Chemiker suchten. Der russische General Bestuscheff-Rumin, geleitet durch das Studium des Basilius Valentinus und anderer Alchemisten, stellte jenes Heilmittel um 1725 zuerst dar, welches nach ihm als Bestuscheff'sche Nerventinctur benannt wurde; durch einen Gehülfen von ihm wurde die Bereitung an einen französischen Officier, Lamotte,

Chloreisen.

verrathen, nach welchem die Arznei auch Lamotte's Goldtropfen genannt wurde. Allgemein wurde sie für ein Goldpräparat gehalten, und ihre Bereitung blieb das Geheimniß Weniger bis zu 1780, wo die russische Regierung den Darstellungsproceß von den letzten damit vertrauten Personen kaufte und 1781 bekannt machte. Hiernach sollte Schwefelkies und Aetzsublimat mit einander erhitzt, das entstehende Eisenchlorid durch mühsame Operationen isolirt und in höchst rectificirtem Franzbranntwein aufgelöst werden. Klaproth erkannte sogleich, daß es der langwierigen Verfahrungsweisen zur Darstellung dieser Arznei nicht bedürfe, und lehrte sie 1782 auf die später stets gebräuchliche einfachere Art bereiten.

Eisensalmiak.

Eisenchloridhaltigen Salmiak kannte wahrscheinlich Basilius Valentinus, welcher in seinen Schlußreden sagt: »Man sublimirt auch den calcinirten rothen Vitriol und Salmiac, so wird ein Sublimat, der solvirt sich in Oehl« (ist zerfließlich).

Kobalt.
Frühere Bedeutung dieses Wortes.

Der Name Kobolt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in der bergmännischen und mineralogischen Sprache gebräuchlich; bei Basilius Valentinus kommt er vor. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts findet sich jenes Wort bei Paracelsus und Agricola gebraucht; damals schon hatte es die zwei Bedeutungen, die jetzt durch Kobolt oder Kobalt ausgedrückt werden; man verstand darunter eine Art von Berggeistern und eine Art von Mineralien. Agricola sagt in seiner Schrift de animantibus subterraneis, wo er von den Dämonen handelt und nach Besprechung der grausamen und schädlichen: Sunt deinde mites, quos Germanorum alii, ut etiam Graeci, vocant Cobalos, quod hominum sunt imitatores. — Zur Bezeichnung eines Minerals braucht schon Basilius Valentinus das Wort Kobalt, aber ohne nähere Erklärung; er stellt den darunter verstandenen Körper mit dem Zink und dem Wismuth zusammen (eine dahin bezügliche Stelle habe ich schon oben, Seite 116, mitgetheilt); in dem zweiten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Vor Gottes Thron stehen die sieben Ertz-Engel, nach ihnen die sieben Planeten, ☉, ☾, und Sternen, mit den sieben Metallen-Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupffer, Eisen, Zinn, Bley, Queckfilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wißmuth, Kobolt, Allaun, Saltz, samt allen andern Bergge-

wächsen«. Was Agricola als Mineralog Kobalt nennt, rechnet er im Allgemeinen zu dem Galmei. In seiner Schrift de re metallica wollte Agricola jedes unter den Bergleuten gebräuchliche Wort lateinisch ausdrücken; zum besseren Verständniß seiner Arbeit stellte er selbst die von ihm angewandten lateinischen Ausdrücke und die deutschen bergmännischen Bezeichnungen in besonderen Registern zusammen. Hier werden auch die verschiedenen Arten cadmia unterschieden: »Cadmia fossilis oder lapis calaminaris, Galmei; cadmia metallica, Kobelt; cadmia fornacum, Ofenbruch«. An einer andern Stelle erläutert er: »mistura cujus dimidia pars ex aere et argento constat, kobelt«, und gleich darauf: »liquor candidus primo e fornace defluens cum Goselariae excoquitur pyrites, kobelt«. Auch im Bermannus stellt er den Kobalt mit der Cadmia zusammen: Hoc genus metallici cobaltum vocant, Graeci vero cadmiam; und an einem andern Orte derselben Schrift sagt er, nachdem er von dem Eisenkies gehandelt hat: Sed est praeterea aliud genus ferrei quasi interdum coloris, cobaltum nostri vocant, Graeci cadmiam, non multum differens a pyrite. Deutlicher beschreibt er hier das Mineral nicht; ebensowenig läßt sich mit Sicherheit erkennen, was Paracelsus unter Kobalt verstand. Dieser sagt in seinem ersten Traktat von Mineralien: »Es wird ein Metall aus den Koboleten, derselbig Metall läßt sich gießen, fleußt wie der Zink, hat ein besondere schwarze farb, über blei und eisen, gar mit kein glanz oder metallischer schein, leßt sich schlahen, hemmern, doch nicht so viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden«.

Kobalt. Frühere Bedeutung dieses Wortes.

Seit jener Zeit kommt das Wort Kobalt in mineralogischen Schriften häufiger vor. Der Begriff, welchen man damit verband, war lange sehr unbestimmt; man scheint allgemein damit Mineralien bezeichnet zu haben, aus welchen man ungeachtet ihres metallischen Ansehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete also, ähnlich wie Blende (vergl. Seite 123), täuschendes Erz. Später belegte man mit diesem Namen diejenigen Erze, welche das Glas blau färben, und in ihnen erkannte man endlich einen besonderen metallischen Grundstoff.

Färbung des Glases mit Kobalt. Saffer.

Klaproth fand in antikem blauen Glase kein Kobalt, aber H. Davy wies es in solchem nach, und auch in blauer Farbe, die aus dem Alterthume herstammte, wurde es aufgefunden. Hiernach scheint schon in früher Zeit bekannt gewesen zu sein, daß gewisse Erze das Glas blau färben, aber jeden-

Färbung des Glases mit Kobalt. Zaffer.

falls war diese Kenntniß sehr beschränkt und unsicher, denn keiner der Alten erwähnt dieser blauen Färbung des Glases durch einen eigenthümlichen Stoff, und die meisten alten blauen Gläser sind auch durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Die besondere Wirkung der Kobalterze auf Glas wurde mit Bestimmtheit erst in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt, und zwar soll dies durch einen Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge geschehen sein. Das von diesem erhaltene blaue Glas wurde zuerst von Töpfern benutzt; bald ging es als Handelswaare bis Holland, und hier verfertigte man dann auch solches, und daraus gemahlene blaue Farbe, zu deren Bereitung gerösteter Kobalt aus Sachsen bezogen wurde.

Dieses geröstete und mit Sand gemengte Kobalterz wurde bald mit verschiedenen Namen bezeichnet. Wegen seiner Anwendung zur Bereitung blauen Glases mag man es Sapphir genannt haben, und daraus scheint Zaffer, Safflor und selbst Safran geworden zu sein. Diese Erklärung ist mir wahrscheinlicher, als die unten mitzutheilende des Libavius, wonach umgekehrt Zaffer aus Safran durch verdorbene Aussprache entstanden sein soll. Das Erz, welches durch Rösten zu Zaffer wird, wurde indeß damals nicht Kobalt, sondern, weil der Speiskobalt im Erzgebirge meist von Wismuth begleitet ist, Wismutherz genannt, und wenn der Wismuth durch Aussaigern getrennt war, hieß das Zurückbleibende Wismuthgraupen. Darauf bezieht sich des Agricola Angabe in seiner (1529 zuerst erschienenen) Schrift Bermannus, wo er von dem Wismuth spricht: Torrere idem solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliori pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt. — Biringuccio in seiner Pirotechnia (1540) erwähnt bereits der Zaffera und ihrer Anwendung, um Glas blau zu färben, aber er wußte ebensowenig, als Cardanus, Cäsalpinus, Porta und viele Andere bis gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, was diese Handelswaare eigentlich sei; selbst Libavius wußte es 1595 noch nicht, denn sonst hätte er sich wohl in seiner zu jener Zeit erschienenen Alchymia, wo er von der Nachahmung des Sapphirs spricht, nicht in der Art auf Porta bezogen, daß er nur sagt: Porta quandam Zapharam habet et vitrum; est terra quaedam coeruleo colore tingens vitrum. Doch hatte schon Agricola in dem worterklärenden Register zu seiner (1546 zuerst erschienenen) Schrift de re metallica darüber Aufklärung gegeben, indem er sagte: »Recrementum plumbi cinerei« (Wis-

Färbung des Glases mit Kobalt. Zaffer.

muthschlacke), »Zaffera, so blaw ferbet«; auch Matthesius hatte es in einer 1559 gehaltenen und 1578 veröffentlichten Predigt angedeutet, indem er vom Wismuth sagt: »Am meisten braucht man es zu Farben, denn man brennt eine schöne blawe Farbe aus Wismuthgraupen, — — solche nennen die Töpfer Saffranfarbe«; und Libavius selbst sagt in dem 1606 erschienenen ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae: Recrementa (bismuthi) croceo colore placentia tinctoribus pictoribusque inserviunt, alicubi etiam reverberii furno exercitata in Lazurium figulorum vitrariorumque et similium transmutantur, titulo Zapharae (fors ex Germanorum safran, quo crocum indigetant) prostans. Genauere Angaben über die Bereitung der Zaffer machte Kunkel in seiner Glasmacherkunst 1679. — Schmalte, mit Kobalt blau gefärbtes und fein gemahlnes Glas, heißt eigentlich smaltum, wie einige Schriftsteller des Mittelalters das deutsche Wort Schmelzglas lateinisch ausdrückten.

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

Daß die blaufärbende Wirkung der Erze, die man zur Bereitung der Zaffer anwendet, auf dem Gehalt an einem eigenthümlichen Metall beruht, behauptete zuerst Brandt *). In seiner Abhandlung über die Halbmetalle, welche sich in den Schriften der Upsaler Akademie für 1735 findet, nennt er zuerst auch den Kobaltkönig als dahin gehörig. Auf das gemeinsame Vorkommen des Wismuths und der Kobalterze Bezug nehmend, bemerkt er, man verwechsele meist beide mit einander, aber der metallische Antheil der Kobalterze sei kein Wismuth; es sei in den ersteren ein eigenthümliches Halbmetall enthalten, welches sich mit Wismuth nicht legire und bei weitem strengflüssiger sei; reines Wismuth könne dem Glase keine blaue Farbe geben, sondern dies sei dem Kobalt eigen; die Lösung des Wismuths in Scheidewasser oder Königswasser werde schon durch reines Wasser weiß gefällt, während dies bei Kobaltsolution nicht der Fall sei, mit welcher fixes Laugensalz einen nach dem Aussüßen dunklen, flüchtiges Laugensalz einen rothen Niederschlag gebe. In einer Abhandlung in den Schriften derselben Akademie für 1742 beschrieb Brandt eine neue Art des Vorkommens von

*) Georg Brandt war 1694 in der schwedischen Provinz Westmanland geboren; er studirte zu Upsala Chemie und Mineralogie, machte mehrere mineralogische Reisen und wurde dann zum Vorsteher des chemischen Laboratoriums zu Stockholm und zum Bergrath ernannt. Er starb 1768.

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

Kobalt; bisher hatte man dasselbe immer in Begleitung von Arsenik angetroffen, Brandt zeigte jetzt, daß es auch arsenikfrei (als Kobaltkies) vorkomme. Er bestätigte die große Strengflüssigkeit des Kobaltmetalls, dessen Magnetismus er bereits behauptete. Er widerlegte die Ansicht, daß die blaue Färbung der Schmalte auf der Wirkung von Eisen und Arsenik beruhe. — Doch leitete noch J. F. Henckel *) in seinen »kleinen mineralogischen und chymischen Schriften« (1744) die färbende Eigenschaft der Kobalterze von ihrem Eisengehalt ab, und Lehmann in seiner Cadmiologia (1761—1776) handelte weitläufig von dem Farbenkobalt, ohne in ihm ein eigenthümliches Metall als wesentlichsten Bestandtheil anzuerkennen; ja noch 1783 glaubten viele an die Wahrheit einer damals publicirten Nachricht, zu Wien habe man die Darstellung von Kobalt aus Eisen und Arsenik entdeckt, und bereite damit Schmalte. — Die Eigenthümlichkeit des Kobaltmetalls bestätigte Bergman 1780; nach ihm arbeiteten über dasselbe und seine Verbindungen vorzüglich Tassaert (1798), Bucholz (1799), Richter (1800), Thénard (1802), Proust (1806) und mehrere andere Chemiker, mit sehr verschiedenen Resultaten, namentlich in Bezug auf die Zahl der Verbindungen zwischen Kobalt und Sauerstoff. Die bestimmtere Festsetzung der Oxydationsstufen dieses Metalls gehört der neueren Zeit an.

Kobaltsäure.

Auch die Beobachtungen, welche auf die Existenz einer Kobaltsäure schließen ließen, können hier nicht besprochen werden; wohl aber ist anzuführen, daß Brugnatelli 1798 die Existenz einer besonderen Kobaltsäure

*) Johann Friedrich Henckel, geboren 1679, lebte als Arzt zu Freiberg in Sachsen, widmete sich hauptsächlich der Mineralogie, Metallurgie und Chemie, und wurde berühmt darin. König August II. von Polen ernannte ihn zum Bergrath. Er starb zu Freiberg 1744. Von seinen Schriften sind hier zu nennen: »Pyritologia oder Kießhistorie« (1725); »Flora saturnizans, die Verwandschaft des Pflanzen- mit dem Mineralreich« (1722); »Kleine mineralogische und chymische Schriften« (1744). Diese wurden zusammen in das Französische übersetzt (Oeuvres de Mr. Henckel, traduits de l'Allemand; 1760). Seine Abhandlung de appropriatione (vergl. Theil II, Seite 305) erschien 1727. Noch hat man von ihm mehrere kleinere Werke über sächsische Mineralwasser, und mehrere Abhandlungen in den Schriften der deutschen Naturforscher. Nach seinem Tode wurde der von ihm hinterlassene »Unterricht in der Mineralogie« (1747) herausgegeben, und noch später seine Correspondenz: »Mineralogische, chymische und alchymistische Briefe« (2 Theile; 1792—1794).

in der Zaffer behauptete, und daß Darracq, Gehlen und Bucholz erkannten, die vermeintliche Kobaltsäure sei nur Arseniksäure.

Sympathetische Dinte.

Die Kobalterze waren den früheren Chemikern deswegen auch interessant, weil sich aus ihnen sympathetische Dinten bereiten lassen; über die letzteren wollen wir hier einige genauere Angaben zusammenstellen.

Unter sympathetischer Dinte verstand man jede Feuchtigkeit, mit der sich unsichtbare Schriftzüge ziehen lassen, die nach Belieben durch chemische Kunstgriffe gefärbt gezeigt werden können. Das älteste Kunststück dieser Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit essigsaurem Blei gemacht sind, durch ein Decoct von Auripigment mit Kalk; es ist bereits (Seite 134 f.) angeführt worden, daß dasselbe zuerst 1653 durch Borel veröffentlicht wurde. Die beiden hier angewandten Flüssigkeiten wurden zuerst aquae magneticae e longinquo agentes genannt, später sympathetische Dinten. Man giebt an, dieser letztere Ausdruck sei durch le Mort eingeführt worden, weil in einer Sammlung chemischer Vorschriften, die 1684 als Collectanea chymica Leydensia erschienen, auch atramentum sympatheticum nach le Mort zu machen gelehrt wird. Aber schon in der Ausgabe von 1681 des Cours de chymie von N. Lemery werden die beiden genannten Flüssigkeiten als encres appellées sympathiques beschrieben (und die Wirkung als auf einer Präcipitation und Reduction des Bleies beruhend erklärt).

Allmälig wurden noch andere sympathetische Dinten bekannt, wie denn z. B. Homberg in einem vor der Pariser Akademie 1698 über diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag außer Bleiessig und Schwefelleber auch Gold- und Zinnsolution, Spießglanzlösung und antimonialische Schwefelleber, und geistige Rosentinctur und verdünnte Vitriolsäure als sympathetische Dinten anführte. Der aus dem Kobalt entstehenden, die durch Erwärmung sichtbar werden oder die Farbe verändern, geschieht zuerst Erwähnung in der schon einmal (Seite 88) angeführten alchemistischen Schrift: »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« von D. I. W., dessen Verfasser der Gothaische Leibarzt Jacob Waitz gewesen sein soll. Hierin wird angegeben, wenn man die (kobalthaltige) Wismuthminer mit Salmiak sublimire und den Rückstand mit destillirtem Essig auskoche, so erhalte man nach der Abdunstung ein Salz, das in der Wärme grasgrün, bei dem Erkalten aber himmelblau, violett und endlich rosenfarben werde. Koche man

Sympathetische Dinte.

das Wismutherz mit destillirtem Essig, etwas Salz, Salpeter und Alaun, so lange bis der Essig rosenfarben werde, und dunste man dann gelinde bis zur Saftconsistenz ein, so sehe das Präparat in der Wärme grasgrün aus, und gehe bei dem Erkalten durch himmelblau und violett in die Rosenfarbe über. Neues Erwärmen bringe dieselbe Aufeinanderfolge der Farben hervor. Auch wenn man das Erz in Scheidewasser löse, Kochsalz zur Solution setze und zur Trockne abdunste, oder wenn man das Erz mit Glaubersalz schmelze, den Rückstand mit Salzsäure ausziehe und zur Trockne bringe, erhalte man ein Salz, das in der Kälte rosenfarben, in der Wärme grün sei.

Diese Versuche wurden wenig beachtet und die angezeigten Farbenveränderungen erst allgemeiner bekannt, als Hellot in den Pariser Memoiren für 1737 die Eigenschaften der Kobaltsolution als einer neuen sympathetischen Dinte beschrieb. Er wurde dadurch zur Untersuchung veranlaßt, daß 1736 ein Künstler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, das in der Kälte roth, in der Wärme blau war, und das er aus einer minera marchasitae von Schneeberg, die zur Schmaltebereitung diene, gezogen haben wollte. Hellot bearbeitete viele Erze, um dieses Salz zu erhalten; er fand, daß die Lösung in Salpetersäure nur dann Schriftzüge giebt, welche in der Wärme grün werden, wenn man ein salzsaures Salz, das seine Säure leicht abgiebt, zugesetzt hat, und daß die Lösung in Salzsäure dieselbe Eigenschaft hat. Er bemerkte, der Theil des Kobalterzes gebe wohl der sympathetischen Dinte die Farbe, welcher auch das Glas bei der Schmaltebereitung blau färbe, allein er behauptete auch, man erhalte diese Dinte besser aus wißmuthhaltigen Kobalterzen, als aus reinen.

Nach dem Bekanntwerden von Hellot's Arbeit wurde in Deutschland (noch 1737) angekündigt, schon vor sechs Jahren habe Professor Teichmeyer zu Jena diese sympathetische Dinte gekannt und in seinen Vorlesungen gezeigt. — Ob die Entdeckung derselben schon früher von einem Franzosen in Anspruch genommen wurde, oder ob folgende Note, welche sich in der Sammlung von Fr. Hoffmann's Schriften unter seiner, 1732 erschienenen, Dissertatio de acido vitrioli vinoso findet, erst später zugesetzt wurde, kann ich nicht entscheiden. In der Dissertation selbst steht, der Aether sei auch dienlich ad extractionem variegati et mutabilis ex minera wismuthi parati coloris (des salzsauren Kobalts?); die Anmerkung dazu lautet: Hoc sal ex minera wismuthi paratum jam per aliquot lustra laboratoriis germanis innotuit, unde ejus inventionem externi (prout

nonnullis ipsorum solenne est) nullo jure sibi vindicare poterunt; dann wird richtig angegeben, das Salz sei schwach röthlich und werde bei jedesmaligem Erhitzen grün. — Uebrigens hielt man stets noch den Wismuth für mitwirkend an der Entstehung der Färbung; Pott sagt 1739 in seiner Collectio observationum chymicarum, aus der minera bismuthi werde die sympathetische Dinte erhalten. 1744 zeigte der würtembergische Leibarzt Joh. Albr. Gesner in seiner historia cadmiae fossilis metallicae sive cobalti, daß nicht der Wismuth, sondern nur der Kobalt diese Dinte gebe.

Nickel. Frühere Bedeutung dieses Wortes.

Die am frühesten bekannte Verbindung des Nickels war der Kupfernickel, dessen zuerst von Hiärne 1694 erwähnt wird. Seiner Farbe wegen wurde dieses Mineral zuerst für ein Kupfererz gehalten, und die Vergeblichkeit der Bemühungen, aus ihm dieses Metall zu gewinnen, ließ ihm den Namen beilegen (Nickel wird in der niederen Sprache einiger Gegenden Deutschlands als Schimpfwort gebraucht). Doch erhielt sich bei vielen Metallurgen und Mineralogen die Ansicht, der Kupfernickel sei eine Kupferverbindung. Dies glaubte z. B. J. H. Link in einer Abhandlung über den Kobalt in den Philosophical Transactions für 1726 (er hielt den Kupfernickel für Kobalterz, dem Kupfer beigemischt sei, wie man aus der grünen Farbe der salpetersauren Lösung ersehen könne), Cramer in seinen Elementis artis docimasticae (1739), Henckel, der das fragliche Mineral jedoch lieber zu den Kobalterzen rechnen wollte, und mehrere Andere, namentlich Linné (welcher es für Kupfer, das durch Arsenik vererzt sei, hielt). Wallerius bezeichnete den Kupfernickel als kupferrothes Kobalterz, das aus Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe.

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1751 gab Cronstedt die Untersuchung einer Erzart von den Kobaltgruben in Helsingland. Es verwittere diese an der Luft mit grünem Beschlag, woraus man einen eben so gefärbten Vitriol in langen Krystallen erhalten könne. Dieser Vitriol lasse beim Erhitzen einen grauen Kolkothar, aus welchem man ein gelbliches, im Bruche weißes, hartes und sprödes Metall gewinnen könne. Der metallische Antheil des Vitriols gebe mit Borax ein braunes Glas. Das Erz enthalte Eisen und Kobalt, aber außerdem ein neues Halbmetall, dessen

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

Auflösung in Scheidewasser mit fixem Alkali einen weißlich grünen Niederschlag gebe, welcher kein Kupfer enthalte. — In den Abhandlungen derselben Akademie für 1754 theilte Cronstedt weiter mit, das neue Halbmetall komme am reichlichsten in dem Kupfernickel vor, in Beziehung auf welches Mineral er das Metall selbst Nickel nennen wolle. In dem Kupfernickel von Freiberg fand er Arsenik, Nickel, Schwefel und Eisen. Er zeigte auch, daß die sogenannte Speise, welche bei der Schmaltebereitung sich an dem Boden der Hafen absetzt, größtentheils aus Nickel bestehe, mit Kobalt, Eisen, Schwefel und Arsenik vereinigt, und daß sie keineswegs, wie man damals sich technisch ausgedrückt habe, ein verbrannter Kobalt sei, der seine Seele verloren habe. Nickel verbinde sich leicht mit Schwefel; selbst der Nickelkalk vereinige sich damit; die Verbindung sei gelb und werde durch Erhitzen in einen Kalk verwandelt. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes, weißes Metall, in welchem sich das Kupfer leicht durch die grüne Färbung, die es dem Boraxglas mittheile, und durch die Fällung mittelst Zink und Eisen nachweisen lasse. Solchergestalt (da Kupfernickel und metallisches Nickel diese Reactionen nicht zeigen) sei zu bezweifeln, ob der Kupfernickel Kupfer in solcher Menge enthalte, um davon den Namen zu führen, und ob die charakteristischen Eigenschaften des Nickels von einer Beimischung von Kupfer abzuleiten seien. Das Nickel sei also keine Legirung, sondern ein eigenthümliches Halbmetall.

Cronstedt's Ansicht wurde von vielen Chemikern angenommen; mehrere indeß beharrten dabei, im Kupfernickel sei Kupfer enthalten, aber kein neues Metall. So z. B. meinte Sage in seinen Elements de mineralogie docimastique (1772), der Kupfernickel bestehe aus Eisen, Kupfer, Kobalt und Arsenik, und Monnet behauptete in seinem Traité de la dissolution des métaux (1775), was man als Kobaltmetall und Nickelmetall ansehe, sei wesentlich ein und dasselbe eigenthümliche Metall, Kobalt sei Nickel, der mit Eisen und Arsenik vereinigt sei. 1775 erschien Bergman's Arbeit über das Nickel, durch welche dargelegt wurde, daß Cronstedt das regulinische Metall nur in sehr unreinem Zustande erhalten habe; auch von dem Metall, welches er mit großer Ausdauer gereinigt hatte, glaubte Bergman, es sei noch nicht ganz rein, da es vom Magnet gezogen wurde, was ihn auf einen Eisengehalt schließen ließ. Bergman hielt das Nickel für ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, welches man aber doch als ein eigenthümliches betrachten müsse. In dieser Arbeit wird auch bereits des

in abgestumpften quadratischen Pyramiden krystallisirenden Nickelvitriols erwähnt.

Nach Bergman wurde die Eigenthümlichkeit des Nickels selten mehr geläugnet. Deyeux berichtete zwar noch 1799 an das Pariser Nationalinstitut über eine von Leblanc eingereichte Abhandlung, worin diese Eigenthümlichkeit wieder bestritten wurde, aber durch mehrere Chemiker, namentlich Proust (1803 und 1806), Richter (1804), Tupputi (1811) u. A. wurden alle Zweifel darüber beseitigt und die Verbindungen des Nickels genauer erforscht.

Nickel im Meteoreisen.

Nickel in meteorischem (südamerikanischem) Eisen fand zuerst Proust 1799. (J. C. F. Meyer in Stettin hatte schon 1777 wahrgenommen, daß bei der Behandlung des sibirischen [Pallas'schen] gediegenen Eisens mit Schwefelsäure eine grüne Solution entstand, welche sich mit Salmiakgeist blau färbte.)

Argentan oder Neusilber.

Lange Zeit wußte man in Europa von dem Nickel keine nützliche Anwendung zu machen. Cronstedt versuchte 1754, das Nickeloxydul in der Oelmalerei anzuwenden, fand es aber nicht besonders brauchbar. Noch 1824 gab Thénard in seinem Traité de chimie an, von dem Nickel mache man keinen Gebrauch. Doch hatte schon 1776 Engeström gefunden, daß die in China zur Anfertigung von Geräthschaften gebräuchliche Metalllegirung, welche unter dem Namen Packfong *) ausgeführt wurde, aus Kupfer, Nickel und Zink bestehe. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts verarbeitete man bei Suhl im Hennebergischen eine weiße Metallmischung unter dem Namen Weißkupfer, die man aus alten, zu Kupferhütten gehörigen Schlacken darstellte, und von welcher erst 1823 ermittelt wurde, daß sie aus Kupfer und Zink bestehe. Um diese Zeit erhielt die Fabrikation des Argentans oder Neusilbers größere Verbreitung.

Kupfer.

Wenn den Uebersetzungen der Schriften des alten Testaments Vertrauen zu schenken ist, war das Kupfer (welches oft als Erz bezeichnet wird)

*) Packfong ist verderbt aus dem chinesischen Pack-Tong, welches weißes Kupfer bedeutet. Tong-Pack (Tomback) bedeutet wohl ganz dasselbe, wurde aber von den Europäern statt auf Weißkupfer sogleich auf Messing bezogen, wie denn irriger Gebrauch von ausländischen Namen für Metalle und Metalllegirungen nicht selten war.

Kupfer.

den Israeliten wohlbekannt; schon vor der Sündfluth sogar war nach Moses Tubalkain geschickt im Bearbeiten des Erzes. In der That ist das Kupfer allen seinen Eigenschaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweise frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zustande vorkommt, nach dem Schmelzen sogleich hämmerbar und dehnbar ist, und durch Zusatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Auch waren in dem Alterthume — wie die Zeugnisse gleichzeitiger Schriftsteller und Antiquitäten, die sich bis auf unsere Zeit erhalten haben, ausweisen — viele Geräthschaften von Kupfer oder Erz, welche später, nachdem die Gewinnung und Bearbeitung des Eisens sich vervollkommnet hatte, allgemein aus dem letzteren Metall angefertigt wurden; so werden die Helden des Trojanischen Krieges als mit ehernen Waffen ausgerüstet geschildert, und selbst für Geräthschaften des Ackerbaues und für Handwerkszeug scheint Erz (Kupfer oder eine Legirung desselben), und nicht Eisen, damals das gebräuchlichere Material gewesen zu sein. (Apud antiquos priore aeris quam ferri cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant, äußert sich auch Isidorus im Anfange des 7. Jahrhunderts.) Der Zustand der metallurgischen Kenntnisse der Völker des Alterthums läßt sich dem der amerikanischen Völkerschaften im 16. Jahrhundert vergleichen, bei welchen auch die Bearbeitung des Eisens fast unbekannt war, Waffen und ähnliche Gegenstände aber aus Erz angefertigt wurden.

Schon oben (Seite 113) wurde darauf aufmerksam gemacht, wie χαλκός und aes sowohl Kupfer als Messing bedeuten; jedenfalls aber gingen beide Bezeichnungen früher auf Kupfer, als auf Messing, da die Bereitung des letzteren die Kenntniß des Kupfers voraussetzte. Plinius wirft die zwei Bedeutungen von aes zusammen; er sagt: aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, was auf Messing zu gehen scheint, und gleich darauf: fit et ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio, was sich wohl auf Kupfer bezieht. Dieses nannten die Römer aes cyprium, später nur cyprium, und daraus wurde endlich cuprum. Einer andern Gegend schrieben die Griechen die Entdeckung des Kupfers zu; Solinus, welcher später als Plinius lebte, giebt an, zu Chalcis in Euboea sei zuerst Kupfer gefunden worden, und von dem Namen dieser Stadt soll die griechische Bezeichnung für Kupfer und Erz, χαλκός, abgeleitet sein.

Aus der späteren Zeit haben wir über die Erkenntniß des metallischen

Kupfers hier nur wenig anzuführen. Geber machte bereits in seiner Summa perfectionis magisterii darauf aufmerksam, daß das Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird: in hoc tamen vitium habet (Venus), quoniam livescit de facili et infectionem ex aëre, acribus et acutis suscipit. Diese Eigenschaft des Kupfers, mit Säuren und mit anderen Metallen leicht Verbindungen einzugehen, ließ es bei den Alchemisten auch als meretrix metallorum benannt werden. — Geber's und Becher's Ansichten über die Zusammensetzung des Kupfers habe ich im III. Theile, Seite 98 und 110, erwähnt; über ihre irrigen Meinungen ist sich weniger zu wundern, als darüber, das Winterl 1787 angab, einen Kupferkalk in Nickel und Reißblei zerlegt zu haben, und daß derselbe Chemiker 1789 behauptete, das Kupfer bestehe aus Nickel, Reißblei, Kieselerde und einem flüchtigen Stoffe. — Vom Cementkupfer spricht zuerst Basilius Valentinus; im ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Das Cement oder Laugen zu Schmölnitz in Ungarn, das zerfrißt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀« (Kupfer). Mehreres über die Fällung des Kupfers durch Eisen werde ich weiter unten anführen. — Die erste Angabe über einen Kupfergehalt von Pflanzenasche rührt von Bucholz (1816) her.

Kupfer.

Von den Eigenschaften des Kupfers wurden früh erkannt, und dienten zum Theil bald als Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Metalls, die Färbung, welche es verkalkt dem Glase mittheilt, die blaue Färbung, welche Salmiakgeist davon erhält, und die Präcipitation durch Eisen.

Von Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) sagt Seneca, er habe die Kunst verstanden, Smaragde nachzuahmen, aber ohne anzugeben, wie. Theophrast (um 300 vor Chr.) berichtet in seiner Schrift über die Steine, dasjenige Glas sei besonders ausgezeichnet, welchem Kupfer zugemischt sei, denn es habe dann eine Verschiedenheit in der Farbe. Diodor, im 1. Jahrhundert vor Chr., giebt an, in den Kupferschmieden mache man Smaragde. Plinius sagt, das Glas werde mit Zusatz von Kupfer bereitet; die Massen, welche da entstehen, seien colore pingui nigricantes, und sie werden dann wieder geschmolzen und gefärbt (heißt dieses: mit anderem Glas zusammengeschmolzen, so daß durch die Verdünnung die grüne Farbe deutlicher hervortritt, oder: durch Anräuchern, Desoxydiren, roth gefärbt?). Die Analyse von antikem grünen Glase hat es außer Zwei-

Färbung des Glases durch Kupfer.

Färbung des Glases durch Kupfer.

fel gesetzt, daß es mittelst Kupferoxyds gefärbt wurde. — Bei den ersten abendländischen Alchemisten wird nur sehr versteckt angedeutet, daß Glas durch Kupfer grün gefärbt werden kann. Raymund Lull schreibt in seinem Compendio animae transmutationis artis metallorum vor, wenn man exmiraldum (emeraude, Smaragd) machen wolle, sei aqua terrestris cupri und aqua aerea cupri anzuwenden. Basilius Valentinus sagt in seinen Gedichten von den Eigenschaften der sieben Planeten, der Smaragd sei der Venus (dem Kupfer) eigen, und in der Abhandlung von den natürlichen und übernatürlichen Dingen: »In dem Schmaragd ist der Sulphur Veneris«. Im 16. Jahrhundert wird die Anwendung des Kupferkalkes zur grünen Färbung des Glases von Allen gelehrt, die über die Nachahmung der Edelsteine schrieben.

Rothes Glas, mittelst Kupferoxydul, färbten die Alten gleichfalls. Plinius bespricht ein rubens vitrum atque non translucens, haematinon (blutroth) appellatum, welches ein so zubereitetes Glas gewesen zu sein scheint. Auch ist in antikem rothen Glase der Gehalt an Kupfer durch die Analyse nachgewiesen, neben Eisen, dessen Zusatz (um das Oxydiren des Kupfers zu Oxyd zu verhüten) damals also schon als nützlich erkannt worden war. Neri, im Anfange des 17. Jahrhunderts, lehrte Kupfer calciniren, um mittelst desselben Glas roth zu färben; auch er schrieb vor, Eisenfeile, Eisenhammerschlag und andere desoxydirende Substanzen zuzusetzen, damit die rothe Farbe schön erscheine. Kunkel sagt in seinem Laboratorio chymico: »Man setze den« (mit Alkali) »geschmoltzenen Kießlingen nur ♀« (Kupfer) »zu, und lasse sie mit dem Sale Tartari schmeltzen, so wird man finden, daß dieses sogenannte Vitrum eine Röthe an sich nimmt«. Später kam die Kunst, mittelst Kupferoxydul rothes Glas zu bereiten, fast ganz in Vergessenheit; von einigen Künstlern wurde berichtet, sie könnten rothes Glas auch ohne Goldpurpur bereiten, und der bekannte Metallurg und Mineralog Ferber theilte 1773 in seinen »Briefen aus Wälschland« mit, die schönsten rothen Stifte zu Mosaikarbeiten habe zu Rom früher nur Ein Künstler, Namens Mathioli, und zwar aus einer Kupferschlacke, darstellen können; aber im Allgemeinen betrachtete man die Kunst, rothes Glas ohne Zusatz von Gold hervorzubringen, als verloren gegangen. Erst von 1828 an, wo Engelhardt's Lösung einer über diesen Gegenstand von dem Berliner Gewerbverein gestellten Preisaufgabe publicirt wurde, ist das Verfahren, Glas mit Kupferoxydul roth zu färben, wieder allgemein bekannt.

Fällung des Kupfers durch Eisen.

Die Fällung des Kupfers durch Eisen finde ich zuerst bei Basilius Valentinus erwähnt. Bald berichtet er einfach das Factum (vergl. Seite 161), und drückt sich dann selbst ganz richtig aus, Eisen fälle Kupfer (vergl. die Theil II, Seite 292 angeführte Stelle, wo ♂ bekanntlich Eisen, ♀ Kupfer bedeutet), bald betrachtet er den Vorgang als auf einer wahren Metallverwandlung beruhend, wie er denn im Triumphwagen des Antimonii von einer aus (kupferhaltigem) Vitriol gewonnenen Lösung sagt: »Diese Solutio, dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem«, und in dem ersten Buch seines letzten Testaments, wo er die Bildung des Cementkupfers als auf einer bloßen Färbung des Eisens beruhend ansieht: »Es kann aus dem Eisen ein ♀ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, daß das beste Kupfer daraus wird; doch behält es die Gläsigkeit« (Härte, Sprödigkeit) »noch, wiewohl sie von der Farbe etwas ist getrucket worden durch die mercurios corporum«. Dieser Irrthum ist bei Basilius um so auffallender, da er von manchem Vitriol ganz gut wußte, daß Kupfer bereits in ihm enthalten ist (vergl. unten schwefelsaures Kupferoxyd). — Solche Ansichten, daß gewisse Wasser, in welchen man einen Gehalt an Kupfer nicht kannte oder leugnete, das Vermögen haben, Eisen in Kupfer zu verwandeln, erhielten sich aber lange. So führt Paracelsus in seinem Tractat de tinctura physicorum als einen Beweis für die Möglichkeit der Transmutation der Metalle an, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. So erklärt Libavius in dem II. Theil seiner Commentariorum Alchemiae diese Verwandlung als auf dem Umstande beruhend, daß zu den Elementen des Eisens noch Schwefel trete, wodurch die Mischung des Kupfers entstehe: notum est ex ferro fieri cuprum, per augmentum vitriolati sulphuris. Könne man diesen zugesetzten Schwefel wieder abscheiden, so müsse wieder Eisen entstehen: si jam hoc cuprum spolietur, redibit natura ferri. Uebrigens sah er die Verwandlung des Eisens in Kupfer für eine ganz ähnliche Sache an, wie die Verwandlung des Eisens in Stahl (vergl. Seite 141). Selbst nachdem van Helmont richtig behauptet hatte, Kupfer präexistire da schon, wo es durch Eisen ausgeschieden werde, und nachdem auch Angelus Sala dieselbe Wahrheit vertheidigt hatte, waren noch Viele, die an der alchemistischen Erklärung festhielten. Dieser Erklärung gemäß faßte 1664 Wedel in Jena die Erscheinung auf, welcher damals auf Befehl seines Landesherrn nach

Ungarn schreiben mußte, um über die wunderbare Transmutation des Eisens zu Kupfer nähere Nachricht einzuholen, und noch 1690 führte der Helmstädter Professor der Chemie Stisser die Bildung des Cementkupfers als einen Beweis für die Möglichkeit der Metallverwandlung an. So langsam wurde die richtigere Auffassung des Vorganges angenommen. Uebrigens zeigte auch Boyle, daß Kupfer aus seinen Lösungen durch Zink (in seiner History of Fluidity and Firmness, 1661) und durch Eisen (in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675) metallisch gefällt werde, und erklärte den Vorgang dahin, daß das Auflösungsmittel hier ein aufgelöstes Metall fallen lasse, um das fällende aufzunehmen.

Färbung des Ammoniaks durch Kupfer.

Schon die Alten scheinen die Färbung von Körpern, die flüchtiges Laugensalz enthalten, durch Kupfer wahrgenommen zu haben; wo Dioskorides von dem als ἰός (Grünspan) bezeichneten Körper redet, welcher Name mehreren sehr verschiedenen Kupferverbindungen beigelegt wurde, sagt er, wirksam sei dieser Körper auch, und von schöner Farbe, wenn er aus Kupfer, altem Urin und Essig bereitet sei. Die erste bestimmte Beobachtung über die blaue Färbung des Ammoniaks mit Kupfer theilte aber Libavius in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) mit: Kalkwasser, worin Salmiak gelöst sei, färbe sich in Berührung mit Messing blau (aqua calcis, in qua sal ammonius solutus sit, caeruleo colore tingitur super orichalco). Auf die Löslichkeit des Kupfers in flüchtigem Laugensalze machte dann wieder Boyle in seinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) aufmerksam, und zeigte in dem zweiten Theile seiner Schrift on the usefullness of experimental philosophy (1671), daß sich diese Erscheinung als eine Reaction auf Kupfer benutzen lasse. Auch Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648) theilte mit: »wenn man calcem Veneris, welcher durch Ausglühen und Ablöschen gemachet, damit (mit spiritu urinae) übergeußet, zeucht er in einer Stund eine schöne blawe Farbe daraus«, und gab auch an, die gesättigte Lösung setze an einem kalten Orte einen »himmelblawen Vitriol« ab, »welcher in kleiner Dosi starke Vomitus machet«. Daß bei der Auflösung des Kupfers in Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit Luft absorbirt wird, nahm bereits Boyle wahr, und er gab auch in den Philosophical Transactions für 1675 an, daß eine farblose Auflösung des Kupfers in Salmiakgeist sich an der Luft blau färbt. Sein Landsmann Slare suchte in derselben Zeitschrift 1693

diese Farbenveränderung aus dem Zutritt von Salzen aus der Luft zu erklären.

Das Oxydiren des Kupfers durch Glühen ist seit langer Zeit in Anwendung. Dioskorides sagt, gebranntes Kupfer, κεκαυμένος χαλκός, sei gut, wenn es roth sei und bei dem Reiben ein zinnoberrothes Pulver gebe; das schwarze sei zu stark gebrannt. Es werde aus alten Schiffsnägeln bereitet, und zwar brennen es Einige in einem irdenen Geschirre mit Schwefel und Salz geschichtet, Andere mit Alaun, Andere ohne allen Zusatz, aber sehr lange; Einige brennen es auch, nachdem sie es mit Essig befeuchtet haben. Der Kupferhammerschlag heißt bei Dioskorides ἄνθος χαλκοῦ (flos aeris, Kupferblüthe); er sei leicht zu zerkleinern und zerrieben roth; er dürfe keine Kupferspäne enthalten, mit welchen er verfälscht werde. Er werde bereitet, indem man auf glühendes (eben ausgeschmolzenes) Kupfer Wasser gieße, durch die plötzliche Verdichtung und Zusammenziehung werde die besagte Kupferblüthe gleichsam ausgespien und blühe aus (ὑπὸ τῆς αἰφνιδίου πυκνώσεως καὶ συναγωγῆς ὡσπερεί ἐκπτύεται καὶ ἐπανθεῖ τὸ προειρημένον). Von diesem bei rascher Abkühlung des glühenden Kupfers freiwillig sich ablösenden Kupferhammerschlag wird von Dioskorides der bei dem Hämmern des Kupfers abfallende als λεπὶς χαλκοῦ (squama aeris, Kupferschuppe) unterschieden, welche aus den Kupferschmieden von Cypern komme; diejenige sei zu verwerfen, welche von schlechtem und von weißem Kupfer herrühre; gut sei die, welche roth sei und mit Essig angefeuchtet Grünspan gebe. — In gleicher Weise äußert sich Plinius über das calcinirte Kupfer. — Auch Geber kannte die Calcination des Kupfers, und erklärte den Vorgang als auf einer Verbrennung der schwefligen Theile des Kupfers beruhend (exposita ad ignitionem Veneris lamina, flammam dabit sulphuream, et squamam in superficie sua causabit pulverisabilem, et illud ideo, quoniam ex propinquioribus ejus partibus faciliorem sulphuris necesse est combustionem fieri, sagt er in der Summa perfectionis magisterii).

Oxyde des Kupfers.

Schon bei mehreren Chemikern aus dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie ist zwar von mehr oder minder verkalktem Kupfer die Rede, aber ohne daß in ihren Aussagen ein Beweis für die Kenntniß verschiedener Oxydationsstufen dieses Metalls liegt. Erst Proust zeigte, daß außer dem schwarzen Kupferoxyd, welches in den gewöhnlichen Kupferoxydsalzen enthalten ist, noch eine niedrigere Oxydationsstufe dieses Me-

Oxyde des Kupfers.

talls existire; er fand dies bei seinen Untersuchungen über das Zinn, welche 1798 und 1799 in verschiedenen Auszügen, 1800 vollständig veröffentlicht wurden; indem er Zinnchlorür auf schwefelsaures, salpetersaures, salzsaures, essigsaures oder kohlensaures Kupferoxyd einwirken ließ, erhielt er Kupferchlorür, und er erkannte, daß dieser Körper, als salzsaures Kupfer betrachtet, ein neues Oxyd des Kupfers von niedrigerem Sauerstoffgehalt einschließe. Dieses neüe Oxyd lehrte er durch Erhitzen des Kupferchlorürs mit Kali darstellen, und entdeckte an ihm, daß es in Berührung mit Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure in höheres Oxyd und metallisches Kupfer zerfällt, auch daß seine Auflösung in Ammoniak farblos ist, und an der Luft sich durch Bildung des höheren Oxyds bläut. — Als natürlich vorkommendes Kupferoxydul erkannten Chenevix 1802 das Rothkupfererz aus Cornwall (er bestimmte die Zusammensetzung dieses Oxyduls richtiger, als dies durch Proust geschehen war) und Klaproth 1807 das aus Sibirien. — Krystalle von rothem Kupferkalke (Kupferoxydul), welche sich an den Bruchstücken einer unter Wasser gefundenen kupfernen Statue gebildet hatten, beschrieb schon Sage in den Pariser Memoiren für 1778.

Den Niederschlag aus Kupferlösung durch Weinsteinsalz (kohlensaures Kali) statt des Grünspans zum Malen anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656). Die Bildung dieses Niederschlags benutzte als eine Reaction auf Kupfer Tachenius; in seinem Hippocrates chymicus (1666) behauptete er, das venetianische Rosenwasser, an dem man brechenerregende Wirkung wahrgenommen hatte, verdanke diese Eigenschaft einem Gehalt an Kupfer, welcher ihm von den kupfernen Destillationsgeräthschaften zukomme; um es nachzuweisen, habe man nur einiges Alkali zuzusetzen, wo ein grüner Niederschlag entstehe, den man zu Kupfer reduciren könne. — Daß die grünen Niederschläge, welche man bei unvollständiger Fällung von Kupferoxydsalzen mit Kali erhält, basische Salze sind, erkannte Proust 1799, und er behauptete bereits, daß der blaue Niederschlag, der bei vollständiger Fällung entsteht, Kupferoxydhydrat sei, was Berthollet noch 1803 bestritt, in der Meinung, auch der blaue Niederschlag sei ein basisches Salz.

Ueber die Chrysocolla der Alten.

Hier ist auch Einiges über die Chrysocolla der Alten zu sagen, unter welcher Bezeichnung die verschiedenartigsten Körper zusammengefaßt wurden. Chrysocolla (von χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) bedeutet ursprünglich

eine Substanz, welche bei dem Löthen des Goldes angewandt wurde, und namentlich einen Körper, der aus Urin bereitet wurde (so giebt Strabo an, Chrysocolla werde aus Kinderurin dargestellt), also ein (phosphorsäurehaltiges) Harnsalz. Dieses färbt sich bei dem Löthen des Goldes mit Kupfer oder einer Kupferlegirung blaugrün, und dieser Umstand wohl ließ die Bezeichnung Chrysocolla übertragen auf blaugrüne oder grüne Körper überhaupt, von welchen man erkannte, daß sie in bestimmter Beziehung zum Kupfer stehen (bei dem damaligen Zustande der chemischen Kenntnisse ist wohl kaum zu sagen, daß man in allen als Chrysocolla benannten Substanzen wirklich einen Kupfergehalt erkannt habe). Aus einer solchen Uebertragung dieses Namens mußte aber nothwendig eine große Confusion hervorgehen. So sagt Theophrast (um 300 vor Chr.) in seiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), indem er gar auch noch die Bezeichnungen Chrysocolla und Smaragd zusammenfaßt, daß Viele glauben, diese beiden Mineralien seien einerlei Art, denn der Smaragd vereinige das Gold ebenso gut als die Chrysocolla, und man wende die kleineren Smaragde auch zum Löthen an. Von dem, was er hier Smaragd nennt, giebt er als einen Fundort die Insel Cypern an, und von der Chrysocolla sagt er, sie finde sich vorzüglich, wo Kupfergruben seien. Es ist also wohl Malachit gemeint. — Die eigentliche Chrysocolla wird bei Dioskorides als Grünspan (ἰός) genannt; er sagt, ein solcher werde auch, um damit Gold zu löthen, von den Goldschmieden bereitet, aus Kinderurin mittelst eines kupfernen Mörsers und Stößels; er spricht nicht vom Abdampfen, was ohne Zweifel noch geschah. Von der Chrysocolla sagt er, am besten sei die armenische, lauchgrüne, dann komme die macedonische und die cyprische; sie habe brechenerregende Wirkung. — Plinius berichtet, Chrysocolla sei eine Feuchtigkeit in den Erzgruben, welche durch die Kälte fest wie Bimsstein werde; bessere komme in den Kupfergruben, andere in Silber- und Bleigruben vor. Man mache auch künstliche, indem man Wasser während des Winters auf die Bergart einwirken und im Sommer vertrocknen lasse, so daß fast alle Chrysocolla zersetzte (putris) Bergart sei. Er unterscheidet mehrere Arten von Chrysocolla, und sagt dann, zum Goldlöthen werde auch welche gemacht aus cyprischem Grünspan und Urin. — Bei späteren Schriftstellern ist die Verwirrung fast noch größer, da einerseits grüne Kupfermineralien, andererseits alle Salze, die zum Löthen dienlich sind, Chrysocolla genannt wurden, namentlich der Borax.

Ueber die Chrysocolla der Alten.

Schwefelkupfer.

Geber scheint sich mit der Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer bereits beschäftigt zu haben, denn in seiner Summa perfectionis magisterii sagt er, Schwefel färbe das Kupfer goldgelb: Aes assumit ex eo (sulphure) solis effigiem. Ist hier wohl von der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Eisen die Rede, oder geht jener Ausspruch daraus hervor, daß Geber vielleicht wußte, in dem Kupferkies sei neben Kupfer auch Schwefel enthalten? Der Kupferkies selbst war schon lange vor ihm zur Darstellung des Kupfers angewandt worden, wie die oben (Seite 146) aus Dioskorides angeführte Stelle beweist; derselbe Schriftsteller spricht auch von dem Rösten dieses Minerals, und daß es dabei zerreiblich werde. Die Existenz zweier verschiedener Schweflungsstufen des Kupfers bewies Proust 1801.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Ich habe schon bei der Geschichte des Eisenvitriols (Seite 146 f. dieses Theils) darauf aufmerksam gemacht, welche Unsicherheit in den früheren Mittheilungen über Vitriol im Allgemeinen herrscht. Auch die älteren Angaben, welche am passendsten auf den Kupfervitriol bezogen werden, können zum Theil auf Eisenvitriol gegangen sein. Daß das, was Dioskorides *χάλκανθον*, chalcanthum, nennt, ein Vitriol gewesen sei, kann man aus den gleich mitzutheilenden Eigenschaften schließen; daß es Kupfervitriol war, macht die Etymologie des Namens wahrscheinlich, wonach das gemeinte Präparat in irgend einer Beziehung zu Kupfer stehen mußte. Dioskorides sagt, Chalkanthum sei zwar immer dasselbe, insofern es eine eingedickte Flüssigkeit sei, aber es gebe doch drei verschiedene Arten. Eine entstehe aus der Feuchtigkeit, welche tropfenweise in einige Gruben sickere, und werde von denen, welche die cyprischen Bergwerke bearbeiten, Stalaktis genannt. Eine andere stehe wie ein Sumpf in Höhlen, und gewinne Zusammenhang, wenn sie in ausgehöhlte Behälter gebracht worden sei. Die dritte, welche man gesottenes Chalkanthum (*χάλκανθον ἑφθόν*) nenne, werde in Spanien bereitet, und sei zwar von schöner Farbe, aber schwach an (medicinischen) Kräften; man siede die Auflösung und lasse sie dann in Behältern stehen; das Chalkanthum werde hier fest, und man theile es in würfliche Stücke, welche unter sich verwachsen seien. Für das beste halte man, was blau, schwer, dicht und durchscheinend sei. Das gesottene (eisenhaltigere?) werde für besser zum Schwarzfärben gehalten, habe aber nach der Erfahrung weniger Heilkräfte. Unter diesen wird namentlich die brechenerregende Wirkung genannt. Da wo Dioskorides vom Grünspan (*ἰός*) spricht, verwechselt er offenbar auch Kupfervitriol damit; er sagt, daß zwei Arten des ersteren

Schwefelsaures Kupferoxyd.

auch in den Cyprischen Bergwerken entstehen sollen, eine, welche auf Mineralien ausblühe, die Kupfer enthalten, und eine andere, die bei großer Hitze aus einer Grube aussickere. — In einer neueren historischen Schrift findet man angegeben, nach Dioskorides und Plinius habe man auch Grünspan bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel und durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das entstehende Product; von keinem der genannten Schriftsteller ist mir indeß eine solche Angabe bekannt. — Plinius sagt, die Griechen nennen chalcanthum, was bei den Römern atramentum sutorium heiße. Es werde in Spanien aus Grubenwassern gesotten; die Flüssigkeit schöpfe man in hölzerne Behälter, in welche, von darüber liegenden Querhölzern herab, durch Steine angespannte Stricke hängen, an welche das atramentum sich traubig anhänge (vergl. Theil III, Seite 64). Es entstehe auf verschiedene Weise, indem man in eine Art von Erde Gruben mache, an deren Wandungen es im Winter als Stalaktiten sich anhänge, oder in Höhlungen von Gesteinen, durch den Einfluß des Regenwassers und der Kälte, oder es werde nach Art des Salzes bereitet, durch die Sonnenhitze. Also gab es zwei Arten, fossiles (aus dem vitriolhaltigen Wasser durch Kälte auskrystallisirtes) und künstliches (durch Abdampfen gewonnenes). Je blasser es von Farbe sei, um so schlechter (zum medicinischen Gebrauch?) sei es; in der Heilkunst finde man vorzüglich das cyprische bewährt. Das war also wohl im Allgemeinen kupfer- und eisenhaltiger Vitriol, durch die Zersetzung von Kupferkies entstanden.

Geber spricht von dem Vitriol aus Cypern (z. B. in der Theil III, Seite 226 mitgetheilten Stelle), der also wohl blauer Vitriol gewesen ist. In den Uebersetzungen seiner Schriften werden auch cuperosa und vitriolum Romanum genannt, aber ohne zureichende Beschreibung, daß man eine Muthmaßung über die Bedeutung dieser Worte wagen dürfte; das erste bedeutet wahrscheinlich manchmal auch Grünspan. Basilius Valentinus spricht viel vom blauen Vitriol, den er durch Umkrystallisiren reinigen lehrte („der beste Vitriol ist der, so in Ungarn gebrochen wird, eines sehr hohen Grades an Farbe, nicht sehr ungleich einem schönen blauen Saphyr; je öfter derselbig solvirt und coagulirt wird, je öfter erhöhet er sich in seiner Anschauung in die allerreinste Farb«, sagt er in seinem letzten Testament, und in seinen Schlußreden: »Man nimmt guten Ungrischen Vitriol und solvirt ihn mit distillirtem Wasser, und coagulirt ihn wieder, crystallirt, repetitur quinquies et sic munde purgatur, alsdenn seynd die Salia, Alaun und

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Niter davon geschieden«). Basilius wußte übrigens von manchem Vitriol, daß das Kupfer darin präexistirt, und nicht erst durch chemische Mittel bei der Bearbeitung des Vitriols neu erzeugt wird; in der ersteren der angeführten Schriften sagt er: »Aus dem Goßlarischen fossili Victriol kann man ohne allen Zusatz Kupfer machen, aus dem man dann wieder einen Victriol machen kann«. Der blaue Vitriol (der aber nach den beschriebenen Operationen doch immer noch Eisen enthielt) heißt bei Basilius vitriolum commune; was bei ihm vitriolum Veneris genannt wird, ist oft Grünspan (vergl. Theil III, Seite 64), und überhaupt geht diese Bezeichnung bei älteren Schriftstellern auf sehr verschiedenartige Kupfersalze, wie denn Libavius in seiner Alchymia (1595) für die Bereitung des vitrioli Veneris vorschreibt: Ad medicinam ita fit: Lamellae cupri, vel etiam orichalci (Messing), oblinuntur aqua salis, vel liquore salis nitri, vel aceto destillato suspenduntur ad aërem, donec aeruginem reddant, quae eluitur aqua fontana; elementaris aquositas divaporatur ad spissitudinem syrupi; reliquum ponitur ad coagulandum; und wie auch noch Glauber Krystalle aus ammoniakalischer Kupferlösung (vergl. Seite 164) als vitriolum Veneris bezeichnet. — Basilius Valentinus scheint bereits gewußt zu haben, daß aus Kupfer und Eisen ein gemischter Vitriol entstehen kann; so sagt er in seinem letzten Testament: »Venus und Mars können in einen tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden«. Aber nach den Stellen, wo er sich genauer darüber ausspricht, ergiebt sich als seine Meinung, daß Säure, die aus kupferhaltigem Vitriol destillirt worden sei, mit Eisen einen Vitriol gebe, welcher die geheimen Kräfte beider Metalle besitze (daß man die aus blauem oder grünem Vitriol bereitete Säure für kupfer- oder eisenhaltig hielt, wurde schon im III. Theil, Seite 305 erinnert); in diesem Sinne sagt er in dem 4. Buche seines letzten Testaments, »durch solche Solution und Coagulation werde Venus und Mars recht mit einander vereinigt«, und in der Offenbarung der verborgenen Handgriffe, »durch solche Mittel seyen ♂ und ♀ vereiniget worden«. Diejenigen aber, welche auf seine Autorität hin den Vitriol für die materia prima zur Darstellung des Steins der Weisen hielten (vergl. Theil II, Seite 229; er sagt auch in seinem letzten Testament, da wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, »daß wo Kupfer und Eisen vorhanden, der Saame des Goldes gemeiniglich nicht weit davon ist«), arbeiteten vorzugsweise mit solchem Vitriol, zu dessen Bereitung beide Metalle gedient hatten, und auf diese Arbeiten beziehen sich

Schwefelsaures Kupferoxyd.

die Trostsprüche, die in alchemistischen Schriften des Mittelalters, und selbst noch von Becher, angeführt werden: »Wer da kennt Martis und Veneris Schlack', der kann füllen Beutel und Sack«, oder: »Qui non laborat in Venere et Marte, est stultus in arte« und ähnliche. — Agricola beschreibt in seiner Schrift de re metallica die Darstellung des Kupfervitriols bei der des Eisenvitriols und des Alauns, ohne die beiden ersteren als wesentlich verschieden anzusehen, und auch in seiner Abhandlung de natura fossilium unterscheidet er nur verschieden gefärbte, nicht aber wesentlich verschiedne Vitriole: (atramentum) aut candidum, aut pallidum, aut viride, aut caeruleum est, ac quoniam hi colores modo saturi sunt, modo diluti, multae in eis differentiae sunt. Den Kupfervitriol im Kleinen darzustellen, wurden erst spät Vorschriften gegeben. Van Helmont in seinem Tractat de lithiasi (1644) schrieb vor, Kupfer mit Schwefel stark zu erhitzen und mit Regenwasser zu behandeln, Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), Kupfer mit Schwefelsäure zu kochen (er sagt, man könne aus Eisen und Kupfer auch Vitriol durch gemeinen Schwefel [nach van Helmont's Methode] machen, allein es sei mühsamer). Stahl bemerkte in seiner Betrachtung von den Salzen (1723), daß aus salpetersaurer Kupfersolution, welcher Schwefelsäure zugesetzt wird, Kupfervitriol anschießt.

Schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.

Den Kupfersalmiak oder das cuprum ammoniacale lehrte zuerst Stisser zu Helmstädt in einem Specimine secundo actorum laboratorii chemici 1693 aus Kupfervitriolauflösung und Salmiakgeist als ein arcanum epilepticum darstellen.

Chlorkupfer.

Boyle (Experimenta et observationes physicae, 1690) kannte bereits die Krystalle, welche aus einer Auflösung von Kupfer in Salzsäure sich bilden und in Weingeist löslich sind. Außer diesem wasserhaltigen Kupferchlorid war ihm auch das Kupferchlorür bekannt; in seinen Considerations and experiments about the origin of qualities and forms (1664) beschreibt er die Einwirkung in der Hitze von Quecksilbersublimat auf metallisches Kupfer, wie dieses zu einer brüchigen Masse zerfressen wird, welche er mit Benzoeharz vergleicht, und von der er beobachtete, daß sie an der Luft grün wird. Sonst verglich auch Boyle den so entstehenden Körper mit Harz oder Gummi; er kannte auch seine Schmelzbarkeit. Das so bereitete Kupferchlorür wurde seitdem als resina cupri oder cuprum gummatosum,

Kupfergummi, bezeichnet. Als Verbindungen der Salzsäure mit zwei verschiedenen Oxydationsstufen des Kupfers betrachtete das Kupferchlorid und das Kupferchlorür zuerst Proust, welcher das letztere durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf Kupferoxydsalze (vergl. Seite 166) darstellen lehrte.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Glauber giebt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) an, die Lösung des Kupfers in Salpetersäure hinterlasse bei dem Verdunsten eine dunkelgrüne Masse. Boyle erwähnt in seinen Doubts and Experiments touching the various Figures of Salts (1664) der Krystalle, welche aus dieser Lösung anschießen, und macht in einer Abhandlung über einige Ursachen der Ungesundheit der Luft (1685) auch darauf aufmerksam, daß diese Lösung die Flamme blau und grün färbt. (Daß Kupferniederschläge die Flamme des darüber abbrennenden Weingeistes grün färben, gab Bourdelin in den Pariser Memoiren für 1755 an; nachher empfahl Marggraf 1765 Kupferlösung anzuwenden, um grünes Feuer zu machen.) Daß krystallisirtes salpetersaures Kupfer, in Stanniol gewickelt, Feuererscheinung zeigen kann, wurde durch Higgins 1773 bekannt.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

Arsenigsaures Kupferoxyd lehrte Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie 1778 durch Fällen einer Kupfervitriolsolution mit einer Lösung von weißem Arsenik in Potasche darstellen; der Präcipitat wurde später als Scheele'sches oder Schwedisches Grün bezeichnet.

Quecksilber. Bekanntwerden desselben.

Das Quecksilber scheint später als das Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei oder Eisen bekannt geworden zu sein; Moses erwähnt seiner nicht, und ebenso wenig die älteren griechischen Schriftsteller. Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon in seiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien). Er sagt, die Kunst ahme manchmal die Natur nach, und bringe Dinge eigener Art hervor, einige des Nutzens, andere des Aussehens halber, manche vielleicht in beiderlei Rücksicht, wie das Quecksilber (*χυτὸν ἄργυρον*, flüssiges Silber), denn auch davon mache man Gebrauch. Dieses werde gemacht, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefäße mittelst eines kupfernen Stößels gerieben werde. — Dioskorides (im 1. Jahrhundert nach Chr.) sagt, Quecksilber (*ὑδράργυρος*, von *ὕδωρ*, Wasser und *ἄργυρος*, Silber) werde bereitet aus Zinnober; man thue in ein irdenes Geschirr eine eiserne Schale mit dem Zinnober, kitte einen Deckel darauf und erhitze mit

Kohlen; der an dem Deckel sich anhängende Sublimat (wörtlich: Ruß) werde abgelöst und abgekühlt zu Quecksilber (θέντες γαρ ἐπὶ λοπάδος κεραμέας κόγχον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα, περιαλείψαντες πηλῷ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἄνθραξιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῷ ἄμβικι αἰθάλη ἀποξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα, ὑδράργυρος γίνεται). Es finde sich auch, wo Silber ausgeschmolzen werde; da vereinige es sich in Tropfen an der Decke (des Ofens? vielleicht bei Bearbeitung von Quecksilber und Silber haltendem Fahlerz). Unerklärlich wäre aber folgende Angabe, wenn sie wirklich Dioskorides so gemacht hat: man bewahre das Quecksilber in gläsernen oder bleiernen oder zinnernen oder silbernen Gefäßen, denn jeden andern Stoff zerfresse es und mache ihn zerfließen (φυλάττεται δὲ ἐν ὑελίνοις, ἢ μολυβδίνοις, ἢ κασσιτερίνοις, ἢ ἀργυροῖς ἀγγείοις· τὴν γὰρ ἄλλην ὕλην πᾶσαν διεσθίει καὶ ποιεῖ ἀποῤῥεῖν, ist die allgemein angenommene Lesart, die aber schwerlich der ursprüngliche Text ist; Isidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, welcher über das Quecksilber Mehreres gerade so wie Dioskorides mittheilt, sagt auch richtiger: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat). Verschluckt wirke es verderblich, weil es durch seine Schwere die Eingeweide durchlöchere. — Plinius bezeichnet das natürliche Gediegen-Quecksilber als argentum vivum, und vergleicht die Form seines Vorkommens, daß es in Kügelchen auf Mineralien sitzt, mit Geschwüren. Nachdem er von den silberhaltigen Gängen und Adern gehandelt hat, fährt er fort: Est et lapis in his venis, cujus vomica liquoris aeterni argentum vivum appellatur; venenum rerum omnium. — — Omnia ei innatant, praeter aurum; id unum ad se trahit. (Bestimmter noch machte Vitruvius darauf aufmerksam, wie ein noch so schwerer Stein auf dem Quecksilber schwimme, während ein kleines Stück Gold darin untersinke.) Das aus Zinnober künstlich dargestellte Quecksilber unterscheidet Plinius als hydrargyrum; er theilt die zwei schon bei Theophrast und Dioskorides erwähnten Verfahrungsweisen mit, es aus dem Zinnober darzustellen.

Quecksilber. Bekanntwerden desselben.

Den abendländischen Chemikern war das Quecksilber stets bekannt; Mehreres, was auf ihre Ansichten über dasselbe Bezug hat, habe ich schon früher mitgetheilt, namentlich die Meinungen über das Quecksilber als ein Element aller Körper oder einen Bestandtheil der Metalle (Theil I, Seite 88, Theil II, Seite 271 f. und Theil III, Seite 97 ff.). Es wurde bereits er-

Ansichten über das Quecksilber als Element.

Ansichten über das Quecksilber als Element.

innert, daß bei den Alchemisten des Mittelalters als Quecksilber derjenige hypothetische Bestandtheil der Körper bezeichnet wurde, welcher in der Hitze unverändert sich verflüchtige; in diesem Sinne wird bei Raymund Lull der Weingeist argentum vivum vegetabile, und das bei der Destillation von faulem Urin gewonnene flüchtige Laugensalz mercurius animalis genannt, und in demselben Sinne sagt Basilius Valentinus in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Es sind vielerlei Arten des Quecksilbers; der mercurius aus dem animalischen und vegetabilischen ist nur ein fumus oder Rauch, unbegreifliches Wesen, es werde dann solcher Rauch gefangen und zum Oehl gebracht« (condensirt). — Was hier noch nähere Angaben verlangt, sind besonders die Ansichten über die chemische Natur des Quecksilbers und die verschiedenen Methoden, es rein darzustellen.

Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben.

Isidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, handelt in seinen XX. L. originum das Quecksilber mit dem Silber zusammen ab. Geber im 8. Jahrhundert spricht über das Quecksilber und seine Reinigung an verschiedenen Stellen seiner Summa perfectionis magisterii. Er sagt im Allgemeinen: Argentum vivum, quod et Mercurius appellatur, antiquorum usu, est aqua viscosa in visceribus terrae, substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum ab humido aequaliter. Ideoque fugit superficiem planam de facili propter suae aquae humiditatem. — — Non submergitur aliquod metallorum in Mercurio, nisi Sol (das Gold). Zur Reinigung des Quecksilbers schreibt Geber die Destillation (oder Sublimation, wie die Operation in den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften bezeichnet ist) vor: Nunc totam intentionem sublimationis argenti vivi determinemus. Est ergo completa summa illius depuratio terreitatis et remotio aqueitatis illius. Geber giebt den Rath, das Quecksilber über Marmor oder Glas oder Salz, am besten aber über Kalk abzuziehen; er wußte bereits, daß bei Zusatz von Zinn oder Blei das Quecksilber unrein überdestillirt, so daß sich an ihm eine schwarze Haut bildet: Ab istis (marmore, vitro etc.) mundatur (argentum vivum), ab aliis vero, cum quibus convenit, non mundatur sed potius corrumpitur, quia sulphureitatem habent omnia talia, quae ascendens cum eo in sublimatione ipsum corrumpit. Et in hoc experientiam vides, quia si sublimas illud a stanno vel plumbo, ipsum post sublimationem infectum conspicies

nigredine. Eine andere Reinigungsmethode beschreibt er in dem Kapitel de mercurii essentia; er sagt hier, vieles Quecksilber sei nicht recht weiß und setze eine schwarze Erde ab; man reinige es durch die Sublimation oder auf folgende Art: Sumatur patella vitrea vel terrea, et in ea mittatur argentum vivum, super quod fundatur aceti fortissimi parva quantitas; post mittatur ad ignem lentum ne ferveat, et agitetur continue cum digitis super fundum patellae, ut dividatur argentum vivum in similitudinem subtilissimi pulveris albi, donec totum acetum evaporet, et ipsum argentum vivum redeat; post vero, quod faeculentum et nigrum videris ex illo emanasse, lava et abjice, et hoc iterata vice multiplica, quousque videris colorem suae terreitatis in clarum mixtum albo caelestino colore perfecte mutari, quod perfectae lavationis est signum. Ganz dasselbe Verfahren beschreibt er in derselben Schrift noch einmal in einem besonderen Kapitel de mercurii lavacro. — Auch Raymund Lull hielt viel auf ganz reines Quecksilber; in seinen Experimentis schreibt er einmal vor, zu nehmen Mercurium Hispaniae qui cum sigillo Hispaniae in vesicis advehitur, qui non sit sophisticatus, ein andermal, Quecksilber zur Reinigung mit Essig und Salz zu waschen und durch Leder zu drücken. — Arnoldus Villanovanus sagt in seinem Rosario philosophorum über die Zusammensetzung des Quecksilbers: Argentum vivum in prima sua radice est compositum ex terra alba, nimium subtili, sulphurea, cum aqua clara fortiter admista, donec fiat substantia una, non quiescens in superficie plana. — Basilius Valentinus bediente sich zu einigen seiner Arbeiten schon eines Quecksilbers, das aus Sublimat und Kalk dargestellt war; in dem vierten Buch seines letzten Testaments schreibt er vor: »Nimm Mercurium vivum, so auch so oft sublimirt worden, wie angezeigt« (kurz vorher nennt er nämlich: »Mercurium vivum, der siebenmal sublimirt und schneeweiß ist«), »und durch lebendigen Kalk revificirt worden«. (Reines Quecksilber durch Reduction von Zinnober zu bereiten, war zu N. Lemery's Zeit gebräuchlich.)

Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben.

Die Entstehung des Quecksilbers dachte sich Basilius ähnlich wie Geber; in dem zweiten Buche des letzten Testaments sagt er: »das Quecksilbererz wird gewürcket in seinen eigenen Bergsteinen von seiner Natur der Saltzerden, und behändiger flüchtigen Erden, einer feuchten schmierichten, schleimichten, wässerigen Olität, die vermenget wird mit der allersubtilsten, roth schwefelichten, gekochten Erden, mit der allerschwächesten, gemachsamen

Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur des Quecksilbers.

Verbindung, als eine ohnzeitige angenehme Frucht aller besonderen Metallen«. Klarer, als über die Entstehung des Quecksilbers spricht er sich darüber aus, daß das darstellbare Quecksilber zu den Metallen zu rechnen sei (vergl. Theil III, Seite 100 und Theil IV, Seite 150). Dasselbe behauptete auch Agricola in seiner Schrift de natura fossilium: Metalla specie distincta esse sex numero traduntur, aurum scilicet, argentum, aes, ferrum, plumbum album et nigrum; re autem vera sunt plura; nam etiam argentum vivum est metallum, ut hac de re a nobis dissentiant chymistae. Libavius hingegen zählte in dem II. Theil seiner Commentariorum Alchemiae (1606) das Quecksilber unter die corpora, quae metallis sunt affinia, zu welchen er außerdem das Wißmuth, das Spießglanz, den Schwefel, den Arsenik, den Vitriol und den Zinnober rechnete; nach ihm ist es ein liquor mineralis, ex aqua metallica viscida, terraque sulphurea exacte contemperatus, spirituosus, frigidus, humidus, albus in manifesto, calidus, siccus, citrinus, rubeus in oculto, familiarissimus metallis. Eine ähnliche Meinung hatte Becher, der in dem zweiten Supplement (1675) zu seiner Physica subterranea Definitionen, was Quecksilber sei, zu beliebiger Auswahl aufstellt: Argentum vivum est species liquida sulphuris seu arsenici incombustibilis; vel Mercurius est vapor mineralis, unctuosus, viscidus, crassus, in terrae poris congelatus in liquorem homogeneum. — — Concludo, argentum vivum constare ex terra et aqua, hujus mundi gravissima et crassissima, optime invicem mixta, et subacta; — — seu si mavis chymice, argentum vivum est sal acetosum naturae mineralis, sic definiente Basilio et Sendivogio; aut juxta meam mentem, argentum vivum constat ex terra tertii generis (vergl. Theil II, Seite 277 f.), nempe ex terra salis acidi; unde imbibit sal urinosum, omneque sulphur pestilens arripit, ut in lue venerea, peste, sublimatione cum sulphure, et sale, videmus, cum quibus quandam habet analogiam. Auch Kunkel schloß sich der seit Geber herrschenden Ansicht an, das Quecksilber entstehe aus einer zähen, klebrigen Materie; Examen meum colligere aliter non possum, quam eum (mercurium) in aqua primum et sale constare, et in terra generari, quemadmodum in concha margarita, ex viscosa videlicet materia quadam, quae ab aqua primum confecta in fodinarum anfractibus concrescit, ex qua per internum calorem mucilago quaedam generatur, meint er in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschien). Boerhave sagt in seinen

Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben.

Elementis chemiae (1732), man kenne sechs Metalle; das Quecksilber unterscheide sich von diesen wesentlich durch seine Flüssigkeit, und lasse sich mit ihnen nur in Beziehung auf sein Vorkommen, seine Schwere und seine leichte Verbindbarkeit mit Metallen zusammenstellen; ohne das Quecksilber zu den eigentlichen Metallen zu zählen, handelt er es doch unter ihnen ab, zunächst nach dem Silber. Daß Brandt es 1735 für ein Halbmetall erklärte, daß R. A. Vogel 1755 und Buffon noch 1785 ihm seiner hartnäckigen Flüssigkeit wegen den Charakter eines Metalls absprachen, wurde schon im III. Theil, Seite 95 f., angeführt. — Die letzten Anhänger Stahl's betrachteten das Quecksilber als aus einem erdartigen Bestandtheil und Phlogiston zusammengesetzt (so z. B. Macquer in seinem Dictionnaire de chymie 1778, der es jedoch unentschieden ließ, ob das Phlogiston oder der von Becher [vergl. Theil III, Seite 101 u. 109] als Mercurialerde bezeichnete hypothetische Grundstoff die Ursache der Flüchtigkeit und Flüssigkeit des Quecksilbers sei). Seit Lavoisier gilt es für einen chemisch einfachen Körper.

Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

In dem III. Theile, Seite 100 ff. wurde bereits Mehreres über die angebliche Darstellung von Quecksilber aus anderen Metallen mitgetheilt; ich will hier noch einige Angaben über die künstliche Bereitung von Quecksilber nachtragen. Schon Basilius Valentinus giebt in seinem Triumphwagen des Antimonii ein Recept dafür. Sublimirtes Harnsalz, Salmiak, Weinstein und Essig sollen in einem verschlossenen Gefäße einen Monat lang digerirt, der Essig dann abdestillirt und aus dem Rückstande, nachdem er mit Terra Venetiana gemischt worden, bei starkem Feuer ein Spiritus destillirt werden; dieser Spiritus soll auf reguliniſches Spießglanz gegossen und die Mischung zwei Monate lang putrificirt werden; dann soll der Spiritus abdestillirt und der Rückstand mit Stahlfeile destillirt werden, so gehe ein wahrer lebendiger Mercurius über. Später mehrte sich die Zahl solcher Vorschriften sehr. Viele davon beruhten auf grober Unwissenheit; so schrieb 1682 J. C. Hanemann in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher über das Quecksilber aus dem Blutsteine, zu dessen Ausziehung unter anderen Zinnober gebraucht wurde. Juncker stellte 1730 in seinem Conspectus chemiae viele Angaben zusammen, nach welchen man Quecksilber aus Metallen erhalten sollte; nach ihm hat jedoch dieses künstliche Quecksilber etwas andere Eigenschaften als das gemeine, es soll specifisch schwerer sein und sich mit den Metallen inniger amalgamiren. Er behauptete, jedes Metall gebe

Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

Quecksilber, wenn man es fein zertheilt mit Salmiak sublimire, den Sublimat mit dem Rückstande mische und abermals sublimire, den neuen Sublimat und den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße mit Essig, Weinsteinsalz und dem flüchtigen Stoff, der bei der Erhitzung von Weinstein übergehe, digerire, dann destillire, und das Destillat mit Salzsäure niederschlage; der Präcipitat könne mit Weinsteinsalz zu laufendem Quecksilber reducirt werden. Solcher Vorschriften finden sich am angezeigten Orte noch viele. Boerhave widerlegte mehrere solcher Angaben (vergl. Theil I, Seite 200), aber noch nach ihm wurden ähnliche Behauptungen vielfach aufgestellt. So theilte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chymie (1778) mehrere solcher Vorschriften mit, ohne jedoch den Erfolg zu verbürgen, die er aus Wallerius' (1759 bis 1768 erschienener) Chemia physica und aus des (1685 zu Minden gebornen, 1747 gestorbenen) Jenaer Professors Teichmeyer Institutionibus Chemiae (welche zuerst 1729, dann wieder 1752 publicirt wurden) entlehnte. Mehrere davon — wo Quecksilberpräparate mit in Arbeit genommen wurden, durch den chemischen Proceß aber mehr Quecksilber erlangt werden sollte, als in jenen Präparaten enthalten sei — gründeten sich auf die damalige unvollkommene Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung oder auf die Bildung eines Quecksilberamalgams. Anderen Behauptungen mußten die gröbsten Täuschungen zu Grunde liegen; so wurde angegeben, Quecksilber bilde sich, wenn man Eisenfeile ein Jahr hindurch der Luft aussetze, dann fein reibe, von Staub und Unreinigkeiten reinige und wieder ein Jahr hindurch an die Luft setze, und dann destillire; oder wenn man verkalktes Kupfer mit Salmiak gemischt der Luft aussetze und dann mit Seife destillire; oder wenn man Hornblei oder Hornsilber mit Salzsäure mische und einige Wochen digeriren lasse, die Mischung dann mit flüchtigem Laugensalz sättige, wieder einige Wochen digeriren lasse und dann mit schwarzem Fluß und Seife destillire. — Hierher gehören auch die Beobachtungen, die auf einen Quecksilbergehalt des Kochsalzes oder des Vitriolöls oder damit bereiteter Salzsäure schließen lassen, und welche manchmal künstliche Erzeugung von Quecksilber annehmen ließen. Boyle gab bereits an, in einer Mischung von Blei und Salzsäure, die einige Zeit in seinem Laboratorium gestanden hatte, etwas Quecksilber gefunden zu haben; Kunkel in seinem Laboratorio chymico berichtet, daß er aus Silber und Schwefelsäure Quecksilber gewonnen habe, was aber nicht eintraf, als er sechsmal rectificirte Säure anwandte, seiner Meinung nach, weil das rectificirte

Vitriolöl den Mercur der Metalle feuerbeständiger mache, als das nicht rectificirte. Becher sagt in seiner Physica subterranea, er habe Quecksilber aus Kochsalz und Thon erhalten; ebenso erwähnt Senac in seinem Nouveau Cours de Chymie (1723) des Quecksilbers im Kochsalz. Später gab H. M. Rouelle (1777) an, das französische Meersalz enthalte Quecksilber; Proust fand 1799 dieses Metall in verschiedenen Sorten Salzsäure, und Wurzer gab 1823 an, Quecksilbersublimat bei der Bereitung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhalten zu haben.

Angebliche Fixirung des Quecksilbers.

In dem I. Theile, Seite 199, und in dem II., Seite 227 f., habe ich mitgetheilt, daß früher viele vergebliche Versuche angestellt wurden, das Quecksilber in einen festen Körper zu verwandeln. Einzelne Vorschriften erhielten sich indeß sehr lange; wie es Juncker in seinem Conspectus chemiae 1730 behauptet hatte, sagte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chymie 1778: wenn man Quecksilber den Dämpfen von geschmolzenem Blei aussetze, oder wenn man es in siedendes Leinöl werfe, werde es so fest, daß man daraus kleine Gegenstände, wie Ringe u. a., verfertigen könne. — Daß das Quecksilber durch Kälte fest wird, beobachtete zuerst Braune zu Petersburg in dem Winter 1759 auf 1760; bei seinen Versuchen wurde die nöthige Kälte durch Vermischen von Schnee mit Scheidewasser hervorgebracht. Diese Beobachtung wurde bald bestätigt; den Gefrierpunkt des Quecksilbers, welcher zuerst sehr unrichtig (viel zu niedrig) angegeben wurde, bestimmte Cavendish 1783 genauer nach Versuchen, welche Hutchins nach seiner Anleitung zu Fort Albany an der Hudsonsbai angestellt hatte.

Gefrieren desselben.

Von dem Quecksilber wurden in verhältnißmäßig früher Zeit viele Verbindungen bekannt; die Ursache war, daß während zweier Zeitalter der Chemie dieses Metall einen Anhaltspunkt für die herrschenden Bestrebungen abgab. Die Alchemisten beschäftigten sich vorzugsweise damit, weil sie diesen Körper, oder einen ihm ähnlichen und auch ebenso bezeichneten, für einen Bestandtheil der Metalle hielten, und glaubten, daß auf der Abänderung des Gehaltes eines Metalls an diesem Bestandtheil die Metallverwandlung, das Ziel ihrer Bemühungen, beruhe. Als die Chemie aus den Händen der Alchemisten in die der medicinischen Chemiker überging, und die Auffuchung kräftig wirkender chemischer Heilmittel ein Hauptpunkt chemischer Arbeiten wurde, gewann die Untersuchung der Quecksilberverbindungen neue Wichtigkeit. Viele Präparate dieses Metalls wurden bekannt, nachdem das Vorurtheil überwunden war, welches während vieler Jahrhunderte die innere

Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.

Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.

Anwendung der Quecksilbermittel verhindert hatte. Schon Dioskorides spricht zwar, wie oben angegegeben wurde, von dem Quecksilber in seiner Schrift περὶ ὕλης ἰατρικῆς (de medicinali materia), aber ohne anzugeben, gegen was man es als Arzneimittel gebrauche; von dem Zinnober sagt er, in den Bergwerken, wo derselbe gefunden werde, stoße er einen schädlichen Dunst aus. Zu Plinius' Zeit scheint die Anwendung von Quecksilberpräparaten in der Heilkunst versucht gewesen zu sein; dieser meint, da man einig darüber sei, daß das hydrargyrum giftig wirke, so halte er auch jeden Gebrauch des Zinnobers (woraus das hydrargyrum gewonnen wurde) in der Medicin für verwegen, ausgenommen allenfalls die äußerliche Anwendung. Lange wurden auch solche Mittel, wenn überhaupt, nur äußerlich und von Wenigen versucht, da allgemein, und namentlich auf Galen's Autorität hin, jedes Quecksilberpräparat unbedingt als Gift betrachtet wurde. Bis zu dem 15. Jahrhundert erwähnen nur Wenige der äußerlichen Anwendung des Quecksilbers. So Rhazes im Anfange des 10. Jahrhunderts einer Quecksilbersalbe; ebenso Gilbert aus England, welcher in der zweiten Hälfte des 13 Jahrhunderts ein compendium medicinae schrieb, und darin Quecksilbersalben mit Zusatz von gestoßenem Senf bereiten lehrte; Arnoldus Villanovanus, gegen das Ende desselben Jahrhunderts, sprach in seinem Breviario von einer aus Quecksilber durch Reiben mit Speichel bereiteten Salbe, welche die Krätze und den Aussatz heilen sollte, und er kannte den Speichelfluß, der auf den länger fortgesetzten Gebrauch derselben folgt. Innerliche Anwendung von Quecksilberpräparaten machte Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er meldet in seiner Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen, aus dem Quecksilber werden Wunderarzneien bereitet, und in ihm sei das höchste Arcanum menschlicher Gesundheit verborgen; doch sei der Mercurius zu diesem Zwecke besonders zu prapariren; der flüchtige diene nur äußerlich, der fixe aber innerlich. Auf eine nähere Beschreibung der gemeinten Präparate geht er hier nicht ein; undeutlich ist auch die Vorschrift zur Erlangung eines spiritus mercurii, welche er in dem Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen giebt, wo er den danach zu erhaltenden Körper als ein Hauptmittel gegen die verschiedenartigsten Krankheiten rühmt. In der Auffassung der Mittel, welche Basilius als mercurialische bezeichnet, muß man indeß vorsichtig sein, da sie oft nichts Mercurialisches an sich hatten, als den Namen; mit Bestimmtheit lassen sich indeß nach der gegebenen Beschreibung der Aetzsublimat, das salpeter=

saure Quecksilber u. a. erkennen. Obgleich Basilius schon auf diejenige Wirksamkeit der Quecksilbermittel aufmerksam machte, welche später auch die abgesagtesten Feinde der chemischen Heilmittel zu Gunsten der Mercurialarzneien eine Ausnahme machen ließ, — die Wirksamkeit gegen die Syphilis — blieb doch sein Vorgang, diese Mittel auch innerlich zu geben, in der nächsten Zeit ohne Nachfolger, da noch immer von den Arabisten sowohl als von den Galenisten jede arzneiliche Verordnung des Quecksilbers verdammt wurde. Lauten Widerspruch erfuhren an dem Ende des 15. *) und in den ersten Decennien des 16. Jahrhunderts die wenigen Aerzte, welche gegen die genannte Krankheit mit Fett bereitete Quecksilbersalbe anzuwenden sich erkühnten; den innerlichen Gebrauch dieses Metalls wagte damals nur der algierische Seeräuber Barbarossa, welcher von einem jüdischen Arzte die Vorschrift zu den lange noch nach ihm benannten (fein zertheiltes metallisches Quecksilber enthaltenden) Pillen erhalten hatte. Bald aber wurde diese Anwendung der Mercurialpräparate verbreiteter durch Paracelsus, welcher mineralischen Turpeth, Aetzsublimat und andere solche Verbindungen als innerliche Mittel verordnete und anpries. So sehr auch die von ihm angegriffene, den hergebrachten Lehrmeinungen treu anhängende Partei zuerst auch gegen solche Kühnheit eiferte, nahmen doch bald Viele, selbst von dieser Partei, die Anwendung der Quecksilberarzneien in Schutz; in Bezug auf diese Heilmittel trat zuerst eine Annäherung zwischen den Ansichten der Anhänger und der Gegner Paracelsus' ein. Die Folge war, daß eine große Menge von Aerzten sich bestrebte, aus dem Quecksilber neue wirksame Arzneien zu bereiten, so daß unter allen Metallen es wohl, neben dem Antimon, das Quecksilber ist, welches von dem pharmaceutischen Standpunkte aus früher am meisten bearbeitet wurde. Auch die chemische Erkenntniß des Quecksilbers zog von diesen Bestrebungen reichen Gewinn; aus der Unzahl von Verbindungen, in welche man dieses Metall zu bringen suchte, können indeß nur die in chemischer Beziehung vorzugsweise wichtigen hier Besprechung finden. Schon vor der Zeit, wo die pharmaceutische Chemie die Kenntniß der chemischen Verhältnisse des Quecksilbers erweiterte, waren

Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate.

*) Ein italienischer Arzt, Jacobus Berengarius Carpensis (später Professor der Medicin zu Padua), der sich bei dem Heere Carl's VIII. von Frankreich befand, als dieses Neapel belagerte (1495), soll damals, und nach der Meinung Einiger zuerst, das Quecksilber gegen die Syphilis äußerlich gebraucht haben.

übrigens von den Alchemisten mehrere wichtige Verbindungen dieses Metalls entdeckt worden.

Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberoxyd findet sich zuerst bei Geber erwähnt, und zwar das durch längeres Erhitzen des Metalls entstehende. Die Bildung dieses Körpers betrachtete er, wie schon im III. Theile (Seite 104) angegeben wurde, als auf dem Austreiben eines feuchten Bestandtheils aus dem Quecksilber beruhend; schwaches Feuer vermöge diesen Bestandtheil nicht zu verjagen, und kurze Zeit dauerndes starkes auch nicht, weil die Mischung des Quecksilbers zu gleichförmig sei. Zu den am eben angeführten Orte mitgetheilten Aussprüchen Geber's will ich hier noch folgende nachtragen, die gleichfalls seiner Summa perfectionis magisterii entnommen sind: Ingenium coagulationis argenti vivi cogitaverunt quidam fore per conservationem illius in igne temperato, qui cum illud putassent coagulasse, post remotionem ejus ab igne invenerunt illud fluere sicut prius: per hoc ergo in stuporem adducti sunt et in admirationem vehementem, arguentes, ad hoc perveniri non posse. Alii vero necessario ex principiis naturalibus supponentes humidum quodlibet ab ignis calore in siccitatem converti, conati sunt perseverantiae instantia continuare illius conservationem in igne, et per hanc continuationem ad hoc pervenerunt, ut ex eis aliqui in album, aliqui vero in rubeum converterint lapidem (festen Körper überhaupt), aliqui vero in citrinum. — — Asperitas ignis aqueitatem mercurii de facili removet, et hoc fit per vas, cujus figura sit multae longitudinis, in quo inveniens refrigerium locum adhaerentiae inveniat et quietis in ejus spondilibus, per suam longitudinem et non fugae viam, quousque iterata vice ad illius fundum praecipitetur, multa caliditate ignitionis, cum reiteratione multa, quousque fiat fixum. Geber warnt auch vor zu starkem Feuer; die Eigenschaften des entstehenden Körpers beschreibt er weiter nicht genauer.

Geber sagt noch, man mache den Mercur fest per ablationem totius humidi innati (auf die vorbeschriebene Weise) oder per inspissationem ipsius humidi. Ob dieser letztere Ausspruch auf Bildung von Quecksilberkalk auf nassem Wege geht, will ich nicht entscheiden. — Dieses Präparat stellte durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilber schon Raymund Lull dar. Er lehrt Scheidewasser durch Destillation von Vitriol, Salpeter und Zinnober machen, wie dies im III. Theile, Seite 227, angegeben wurde,

und giebt in seinen Experimentis die Vorschrift: In hac aqua (forti) dissolve Mercurium, et pone tantum aquae, ut omnino dissolvatur totum; postea per cineres (im Aschenbad) separabis aquam. Ultimo ignem augebis, donec rubicundus permaneat Mercurius praecipitatus.

Quecksilberoxyd.

Beide Bereitungsweisen, durch bloßes Feuer und durch Calciniren des salpetersauren Quecksilbers, sind allen späteren Chemikern bekannt. Das Präparat wurde meist als Mercurius oder hydrargyrus praecipitatus ruber bezeichnet. Libavius sagt schon in seiner Alchymia (1595), dieser Körper sei facili opera ad vivum revocabilis. Bestimmter gab Boyle in seiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675) an, bei etwas zu starker Hitze werde der Quecksilberkalk wieder zu metallischem Quecksilber. Daß er bereits behauptete, der erstere Körper bilde sich, indem das metallische Quecksilber etwas aufnehme, was er mit feuriger oder salziger Materie verglich, wurde schon im III. Theile, Seite 122 f., angeführt. (So behauptete auch L. Lemery in den Pariser Memoiren für 1712, die rothe Farbe des im Feuer verkalkten Quecksilbers beweise, daß Feuertheilchen darin enthalten seien.) Wie aber vor Boyle die Ansicht geherrscht hatte, das Quecksilber gehe durch Verlust seines feuchten Bestandtheils in rothen Präcipitat über, so glaubte man nachher, dieser Körper entstehe, indem das metallische Quecksilber sein Phlogiston verliere. Wie wichtig Bayen's Entdeckung (1774), daß dieser Präcipitat sich in verschlossenen Gefäßen durch bloße Temperaturerhöhung unter Gasentwicklung reduciren lasse, und Lavoisier's damit zusammenhängende Arbeiten für die Theorie der Chemie geworden sind, wurde in dem III. Theile, Seite 145 ff., betrachtet. — Erwähnt mag hier noch werden, daß zwischen Baumé und Cadet 1774 eine Discussion statthatte, indem der erstere behauptete, rother Quecksilberkalk könne ohne Reductionsmittel nicht metallisirt werden, sondern sublimire unverändert, während Cadet vertheidigte, er werde schon durch starke Hitze zu Metall; durch Commissäre der Pariser Akademie wurde der Streit, zu Gunsten Cadet's, entschieden.

Quecksilberoxydul.

Die Erkenntniß einer niedrigeren Oxydationsstufe des Quecksilbers, als der rothe Präcipitat ist, wurde durch die Beobachtungen über die Verschiedenheit der kalt oder warm bereiteten Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure vorbereitet. N. Lemery bemerkte schon in seinem Cours de chymie (1675), wenn man weißen Präcipitat aus Quecksilberlösung mit Kochsalzwasser machen wolle, solle man Quecksilber in Salpetersäure auflösen, sans

Quecksilberoxydul. mettre le vaisseau sur le feu; als Grund giebt er nur an, der Niederschlag werde sonst nicht so weiß. Bestimmt machte auf die Verschiedenheit der kalt oder heiß bereiteten Quecksilberlösung zuerst Bergman aufmerksam, in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's (1775); er zeigte, daß beide Auflösungen mit Reagentien behandelt verschiedene Niederschläge geben. Damals bereits nahm man an, die Auflösung des Quecksilbers in kalter Salpetersäure erfolge unter geringerem, die in heißer unter größerem Verluste an Phlogiston. Diese Auffassung, daß in der ersteren Auflösung das Quecksilber in einem dem metallischen näher stehenden Zustande, als in der letzteren, enthalten sei, wurde später richtiger so ausgedrückt, in der ersteren sei das Quecksilber schwächer, in der letzteren stärker oxydirt enthalten.

Schwefelquecksilber. Der Zinnober war den Alten bekannt. Theophrast (um 300 vor Chr.) sagt in seiner Schrift περὶ λίϑων (über Mineralien), es gebe natürlichen und künstlichen Zinnober (κιννάβαρι); der natürliche komme in Spanien vor, er sei hart und wie ein Stein; auch finde er sich in Kolchis. Der künstliche komme von einem einzigen Orte in Ephesus; er sei ein feiner glänzender rother Sand, welcher geschlämmt werde. Ein gewisser Kallias aus Athen habe, etwa neunzig Jahre vor Theophrast's Zeit, in dem glänzenden Sande Gold vermuthet, und deshalb ihn geschlämmt, statt des Goldes aber die schöne Farbe erhalten. Daß später der Zinnober mit der Mennige vielfach verwechselt wurde, habe ich bereits (Seite 132 f. dieses Theils) erwähnt. Dioskorides nennt den eigentlichen Zinnober manchmal κιννάβαρι (so in der oben, Seite 173, mitgetheilten Vorschrift zur Bereitung des Quecksilbers); wo er aber speciell über κιννάβαρι handelt, braucht er diese Bezeichnung für Drachenblut, und sagt, daß Viele irrthümlich glauben, κιννάβαρι und ἄμμιον seien dasselbe. Das letztere werde in Spanien bereitet, aus einem Mineral, welches dem silberhaltigen Sande beigemengt sei; bei der Behandlung in einem Ofen nehme es die blühendste und feurigste Farbe an. In den Bergwerken stoße es einen schädlichen Dunst aus, und deshalb umhüllen die Bergleute das Gesicht mit Blase, damit sie zwar sehen können, aber nicht die verderbliche Luft einathmen. Diese Angaben scheinen auf Zinnober und eine Sublimation desselben zu gehen, doch ließe sich vielleicht, was Dioskorides zuerst angiebt, auch auf eine Darstellung von Mennige beziehen. Plinius bezeichnet den

Zinnober als minium; cinnabaris bedeutet auch bei ihm Drachenblut. — Der Zinnober wurde von den Alten hauptsächlich als Malerfarbe benutzt; H. Davy fand ihn in dem Anstrich der Zimmer eines antiken Gebäudes.

Schwefelquecksilber.

Wenden wir uns jetzt zu den ersten Beobachtungen über die künstliche Bildung des Zinnobers, nicht in dem Sinn, wie Theophrast von künstlichem, d. h. gereinigtem, Zinnober spricht, sondern über die Darstellung dieses Körpers aus seinen Bestandtheilen. Schon bei den Alexandrinern finden sich hierher gehörige Angaben; die *φυσικὰ καὶ μυστικά* des angeblichen Demokrit (welche vor 400 nach Chr. geschrieben sind) schreiben neben einer Menge anderer Substanzen auch Schwefel vor, um Quecksilber zu fixiren oder fest zu machen. Bestimmter giebt Geber im 8. Jahrhundert in seiner Summa perfectionis magisterii an: Sulfur Mercurio associatum et assatum per sublimationem fit usifur (so hieß der Zinnober oft; uzifur, dicitur cinnabaris, erklärt das 1657 erschienene Lexicon chimicum des Engländers Johnson). Im 13. Jahrhundert sagt Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis: argentum vivum cum sulfure sublimatum convertitur in pulverem rubeum splendentem. Allen Späteren ist diese Bereitungsweise bekannt; zu Agricola's Zeiten wurde schon der Zinnober zu Venedig im Großen künstlich dargestellt.

Als Bestandtheile des Zinnobers scheint Geber nach der oben angeführten Stelle Quecksilber und Schwefel betrachtet zu haben, und diese Ansicht blieb lange die unbestrittene. So meint Libavius in seiner Alchymia (1595): Cinnabaris est magisterium compositum ex hydrargyro et sulphure una commistis, et sublimatione in massam sanguineam unitis; ebenso urtheilt er von der Zerlegung desselben durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali: Cinnabarin alii cum tartaro calcinato miscent sublimantque, unde segregatur in sua principia, seu membra, ex quibus fuit constituta, und in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (1606) definirt er: Cinnabaris est corpus minerale, constans potissimum sulphure et argento vivo mutuo comprehensis. Auch Kunkel glaubte in seinen »chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), der Zinnober enthalte Schwefel; Stahl, in dem Specimine Becheriano (1702) und in den »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) hielt es für erwiesen, daß des Zinnobers alleinige Bestandtheile Quecksilber und Schwefel seien; ebenso Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) und viele Andere. Der dänische Leibarzt Joh. Sam. Carl zeigte 1708

Schwefelquecksilber.

in den Schriften der deutschen Naturforscher, daß der natürliche, der künstliche und der (bei Destillation von Sublimat mit Schwefelantimon sich bildende) Spießglanzzinnober, welche man bis dahin, namentlich in medicinischer Wirkung, für verschieden gehalten hatte, derselbe Körper sind, und bestimmte die Zusammensetzung zu 6 Theilen Quecksilber auf 1 (richtiger ist auf 0,96) Theil Schwefel. — Becher meinte dagegen in seiner Physica subterranea (1669), der Zinnober enthalte Quecksilber und den erdartigen Bestandtheil des Schwefels; cinabrium argentum vivum est, intermixta communis sulphuris terra. N. Lemery wiederum behauptete in seinem Cours de chymie (1675), in dem Zinnober sei die Säure des Schwefels an Quecksilber gebunden, und darauf beruhe es, daß der erstere Körper fest sei; la partie la plus acide du soulfre penetre le mercure, et lie tellement ses parties, qu'elle arreste l'agitation, en laquelle elles estoient; er erklärte die Zersetzung des Zinnobers bei dem Erhitzen mit Kalk aus der Anziehung des Kalkes zu der Schwefelsäure im Zinnober. Eine der seinigen ähnliche Ansicht wurde später dadurch hervorgerufen, daß man den Unterschied zwischen dem schwarzen und dem rothen Schwefelquecksilber als auf verschiedener chemischer Constitution beruhend ansehen wollte; die Schwierigkeit, die Verschiedenheit dieser Körper zu erklären, wurde noch vergrößert durch die Erkenntniß der Bildung des Zinnobers auf nassem Wege.

Das schwarze Schwefelquecksilber lehrte zuerst Turquet de Mayerne, im Anfange des 17. Jahrhunderts, durch Zusammenreiben von warmem Quecksilber mit geschmolzenem Schwefel darstellen; es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit festem Schwefel zu bereiten, schrieb zuerst der Engländer Walther Harris in seiner Schrift de morbis acutis infantum (1689) vor. Das Präparat wurde als Aethiops mineralis oder mercurialis, mineralischer oder Quecksilbermohr, benannt, und je nach der Bereitung als Aethiops Turqueti oder Harrisii, oder als Aethiops empyros oder apyros (mit oder ohne Feuer, d. i. Schmelzung des Schwefels, dargestellter). Das auf nassem Wege (aus Quecksilber oder Quecksilberkalk mit Kalkschwefelleber) gebildete schwarze Schwefelquecksilber kannte der Erfurter Professor Ludolf, der desselben in seiner »vollständigen und gründlichen Einleitung in die Chymie« (1752) erwähnt. Das durch Fällen gesättigter Quecksilbersolution mit einer Lösung von Schwefel in Aetzlauge dargestellte empfahl J. C. Jacobi 1757 in den Schriften der deutschen Naturforscher als Arzneimittel, unter der Bezeichnung pulvis hypnoticus;

meistens wurde es als pulvis hypnoticus oder narcoticus Krielii benannt, nach einem Holländer Kriel, der es 1770 in den Schriften der Haarlemer Societät besonders anpries.

Schwefelquecksilber.

Wie sich Zinnober auf nassem Wege bilden kann, beschrieb zuerst Gottfried Schulz 1687 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher (ein halbes Quentchen Quecksilber sollte mit einem Loth von Boyle's flüchtiger Schwefeltinctur [vergl. Theil III, Seite 251] gemischt und lange geschüttelt werden). Derselben Bildungsweise des Zinnobers erwähnt Fr. Hoffmann in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum (1722), und Wiegleb machte in seinen »kleinen chemischen Abhandlungen« (1767) wieder darauf aufmerksam. Baumé zeigte in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), daß flüchtige Schwefelleber nicht nur das metallische Quecksilber zu Zinnober macht, sondern auch den schwarzen Niederschlag, den sie mit Quecksilberlösungen oder Quecksilbersalzen hervorbringt, und daß die Lösung von Kalischwefelleber langsamer als flüchtige Schwefelleber wirkt. Sennebier behauptete in seinen Essais analytiques sur l'air inflammable (1784), der Niederschlag aus Sublimat oder einem andern Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff verändere sich bei lange fortdauernder Einwirkung dieses Gases in Zinnober. Endlich entdeckte Kirchhoff in Petersburg 1797 die nach ihm benannte Methode, den Zinnober auf nassem Wege darzustellen.

Zu Stahl's Zeit scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß der Zinnober durch Erhitzung schwarz gemacht werden kann; so nur läßt es sich erklären, wie er sich in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) darüber wundern kann, daß Einige warnen, »man solle den Zinnober durch allzustarkes Feuer nicht verbrennen, als wovon er schwarz werde; da nicht allein das Gegentheil zu seiner schönsten Röthe gereichet, sondern seine Schwärze von nichts anders, als dem noch zuviel dabei steckenden Schwefel herkommet«. Stahl nahm also an, in dem schwarzen Schwefelquecksilber sei mehr Schwefel enthalten, als in dem rothen. Später glaubte man, das erstere sei eine losere, das zweite eine innigere Verbindung derselben Bestandtheile; so Macquer in seinem Dictionnaire de chymie (1778), und noch Fourcroy in der fünften Auflage seiner Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1793). In seinem Systême des connaissances chimiques (1801) dagegen erklärte Fourcroy den Zinnober für geschwefeltes Quecksilberoxyd und den Quecksilbermohr für ein

Schwefelquecksilber.

weniger oxydirtes geschwefeltes Quecksilber; Vauquelin und mehrere andere Chemiker traten dieser Ansicht bei, und zwar behauptete der erstere, in einer Abhandlung über die Schwefelmetalle 1801, Schwefel verbinde sich mit Quecksilber nicht innig, der Quecksilbermohr sei eher ein Gemische als eine wahre Verbindung, sei aber das Quecksilber oxydirt, so verbinde sich der Schwefel sehr innig damit, und der Zinnober verdanke die rothe Farbe seinem Sauerstoffgehalt. Berthollet war in seiner Abhandlung über den Schwefelwasserstoff 1796 der Ansicht, in dem schwarzen Schwefelquecksilber sei Schwefelwasserstoff enthalten, es sei sulfure hydrogéné de mercure, während der Zinnober sulfure de mercure ohne andere Beimischung sei. Bucholz hielt 1801 den Zinnober für schwefelwasserstoffsaures Schwefelquecksilber, und den Quecksilbermohr für bloßes Schwefelquecksilber, in welcher Meinung ihm Trommsdorff beitrat, der früher (1796) geglaubt hatte, Zinnober sei Schwefelquecksilber und Quecksilbermohr geschwefeltes Quecksilberoxyd. Proust vertheidigte 1801, daß der Zinnober nur aus Quecksilber und Schwefel bestehe, und 1803 publicirte auch Bucholz eine Reihe von Versuchen, um zu zeigen, daß der Zinnober sauerstofffrei sei; 1809 behauptete er, der durch directe Vereinigung von Schwefel und Quecksilber kalt bereitete Quecksilbermohr sei ein Gemenge von Schwefel und Quecksilberoxydul, der heiß bereitete eine Verbindung aus denselben Körpern, worin nur vielleicht das oxydirte Quecksilber ärmer an Sauerstoff sei, und der aus Quecksilberlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien entstehende Präcipitat sei wasserstoffhaltiges Schwefelquecksilber oder hydrothionsaures Quecksilber. Seguin bewies nochmals 1814, daß im Zinnober kein Sauerstoff ist; den Unterschied zwischen dem schwarzen und dem rothen Schwefelquecksilber erläuterten erst die der neueren Zeit angehörigen Untersuchungen von Fuchs über den Amorphismus.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Schwefelsaures Quecksilber (Oxyd oder Oxydul? es sind keine Verhältnisse angegeben) bereitete schon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert; sein Liber lucis enthält die Stelle: Cum spiritu vitrioli Romani fit magnum adminiculum, ad congelandum Mercurium in substantia, et facit ipsum album sicut nivem. — Das basische schwefelsaure Quecksilberoxyd kannte schon Basilius Valentinus, der in dem vierten Buche seines letzten Testaments, worin er die »Handgriffe« lehrt, vorschreibt, Quecksilber in Schwefelsäure, die mit etwas Salpetersäure versetzt

sei, aufzulösen, die Solution zur Trockne zu bringen, und den Rückstand mit destillirtem Wasser wohl auszusüßen. In der Paracelsischen Schule wurde dies Salz meist mineralischer Turbith oder Turpeth genannt, aber diese Bezeichnung geht nicht immer auf das erwähnte Salz; so giebt Mynsicht in seinem Armamentario medico-chymico (1631) diese Benennung dem Niederschlag aus Sublimatlösung mit Weinsteinsalz, wenn er ausgesüßt und mit Honigwasser digerirt, und Weingeist darüber abgebrannt worden ist; Andere bezeichneten so das Quecksilberoxyd, welches durch Erhitzen des salpetersauren Salzes dargestellt ist. Libavius braucht in seiner Alchymia (1595) das Wort Turpeth als Gattungsnamen für sehr verschiedene Arten von Körpern; er definirt: Turpethum est coagulum specificum fixum, und nennt als dahin gehörig mehrere Substanzen, welche nicht durch eigentlich fällende Reagentien (wie Alkalien), sondern durch Verjagen des Lösungsmittels und nachheriges Waschen dargestellt sind. Ueber die eigentliche Bedeutung des Wortes Turpeth theilt Libavius mit: Vox Turpethi ex Arabum sermone, quo seu corticem herbae ferulaceae seu radicem signat, in chymiam irrepsit, propter conformem fortassis effectum, qui deprehensus est in mercurio certis modis in arcanum redacto. Itaque etiam ne quis vegetale turbith intelligeret, adjecerunt minerale.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberchlorid stellte Geber bereits dar. In seiner Schrift de inventione veritatis giebt er dafür folgende Anweisung: Argentum vivum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras duas, aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram semis, et salis petrae quartam partem, et incorporatum sublima, et collige album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis sponditia inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in prima sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod tibi accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fecibus noveris iterum sublimare, et serva. Eine ähnliche Vorschrift gab Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis, doch ließ er den Alaun und den Salpeter weg. Zu Basilius Valentinus' Zeiten war der Sublimat schon Handelswaare; dieser Scheidekünstler hielt indeß bereits die Salzsäure für einen Bestandtheil dieses Körpers, und er wußte, daß aus der Lösung desselben durch Eisen metallisches Quecksilber

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid. ausgeschieden wird. In der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« sagt er: Recipe Mercurii sublimati, wie man ihn bei den Krämern zu kauffen pfleget, und vom Vitriol und Saltz sublimirt worden; denn der ☿« (Merkur) »führet die quintam essentiam spiritus salis in der sublimation mit auf. — — Den Mercurium sublimatum reibe gar klein, leg ihn auf ein Eisenblech ganz dünn auseinander gebreitet in Keller, laß es etliche Tag und Nacht stehen, so fleußt ein Wasser davon, auch revificirt sich der ☿.« Heiß bereitete salpetersaure Quecksilberlösung zur Trockne abzudampfen, und das zurückbleibende Salz mit calcinirtem Vitriol und Kochsalz zu sublimiren, schrieb N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) vor. — Die Bereitungsweise aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz lehrte zuerst Kunkel in seinem Laboratorio chymico (welches 1716 publicirt wurde); er sagt: »der beste Mercurius sublimatus, so in der Chymie zu gebrauchen und mir gefallen, ist dieser, wann ich ein recht hoch von aller Phlegma geschiedenes Oleum Vitrioli nehme, mit dem Mercurio vivo ana, oder so es nicht wohl rectificiret, ein Theil Mercurii und anderthalb Theil des Olei, und ziehe solch oleum davon, bis der Mercurius aller coaguliret ist. Diesen weißen Praecipitat mit Sale communi ana sublimiret, giebt einen schönen corrosivischen Sublimat.« Dieselbe Methode beschrieb der Franzose Boulduc in den Pariser Memoiren für 1730 als neu. — Sublimat auf nassem Wege lehrte Monnet in den Schriften der Stockholmer Akademie 1771 darstellen; aus einer Mischung von Quecksilbersolution und Kochsalz schieße Sublimat an, ebenso bei dem Erkalten einer Mischung der heißen Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure mit Salzsäure.

Basilius Valentinus hatte schon die Salzsäure als einen Bestandtheil des Aetzsublimats betrachtet; nach ihm glaubten viele Chemiker, wegen der Bereitung dieses Präparats mit Vitriol, es sei darin Vitriolöl enthalten, und dieses verursache das Aetzendsein. N. Lemery widerlegte 1709 diese Ansicht. Boerhave urtheilt von dem Sublimat, welchen er als ein Vitriolum (Metallsalz, vergl. Theil III, Seite 64. f.) bezeichnet, in seinen Elementis chemiae: Basis hujus Vitrioli Argentum vivum purissimum, altera pars est spiritus Salis marini omnium meracissimus, qui ulla arte fieri potest, hic forma solida existens. Daß der Sublimat längere Zeit als eine Verbindung von Salzsäure mit metallischem Quecksilber angesehen, und wie diese Ansicht berichtigt wurde, haben wir im III. Theile, Seite 79 ff. betrachtet.

Quecksilberchlorid.

Das regulinische Quecksilber und der Sublimat wurden als Mercurius vivus und Mercurius sublimatus unterschieden, aber die verworrene Sprache der Alchemisten ließ sie den letzteren manchmal selbst als Mercurium vivum sublimatum bezeichnen. So sagt Basilius Valentinus in einer Stelle seiner »Handgriffe«, welche dadurch interessant ist, daß in ihr der Präcipitation des metallischen Quecksilbers aus Sublimatlösung durch schweflige Säure (ein Gemisch von dieser und von Schwefelsäure wurde durch Destillation kupferhaltigen Vitriols als spiritus vitrioli erhalten) erwähnt wird: »Nimm Mercurium vivum, der siebenmal sublimirt und schneeweiß ist, ein halbes Pfund, reib und stoß ihn aufs kleinste, und geuß darauf eine gute Quantität scharfen Essig, seuds über dem Feuer eine gute Stunde oder mehr, — — hebe es vom Feuer, laß es kalt werden, und den Mercurium wohl zu Boden sitzen, bis der Essig ganz lauter worden; will ers nicht bald thun, so tröpfle ein wenig spiritum Vitrioli in den Essig, der schlägt es nieder, denn der Vitriol schlägt nieder Mercurium vivum; — — geuß alsdann den Essig ab vom Niederschlag, so findest du den Mercurium wie einen kalten Schlich«. — Sonst wurde der Sublimat seiner heftigen Wirkungen wegen manchmal auch als Draco bezeichnet, und als ein vorzügliches Mittel, den regulinischen Zustand vieler Metalle zu vernichten, auch als mors oder malleus metallorum.

Viele Besorgnisse erregte in den beiden letzten Jahrhunderten der Verdacht, der meiste käufliche Sublimat sei mit Arsenik verfälscht. Ein Deutscher, Jeremias Barth, von welchem 1615 Anmerkungen zu Beguin's Tirocinium chemicum herauskamen, brachte zuerst diese Meinung auf; er versicherte, wo man den Sublimat im Großen bereite, setze man gleichviel weißen Arsenik hinzu, denn dadurch sublimire er schneller und werde schwerer. Glaser in seinem Traité de chymie (1663) und mehrere Andere leugneten zwar die Möglichkeit einer solchen Verfälschung, aber der Glaube daran war allgemein; namentlich sprachen ihn Boyle in seiner Abhandlung de infido experimentorum successu (1661) aus: quod sublimatum admisto arsenico fucari soleat, vulgo notissimum est, und N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): On rencontre souvent dans les boutiques des Droguistes du Sublimé corrosif fait avec l'arsenic. Or pour en estre asseuré, il ne faut que le frotter avec un peu de sel de Tartre; s'il noircit il y a infailliblement de l'arsenic, au contraire s'il jaunit, il est bon. Daß man aus dieser Erscheinung nicht auf

Quecksilberchlorid. einen Arsenikgehalt schließen dürfe, behauptete zuerst Barchusen in seiner Pyrosophia (1696), ebenso Boulduc in einer der Pariser Akademie 1699 vorgelegten Arbeit (der jedoch in einigen Nebensachen von Barchusen abwich) und L. Lemery 1734, welcher zeigte, daß schwarze Färbung hauptsächlich dann eintritt, wenn der Sublimat weniger ätzend (mit Calomel verunreinigt) ist. Doch erhielt sich das einmal verbreitete Vorurtheil so lange, daß noch Wiegleb, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, dasselbe bekämpfen mußte.

Quecksilberchlorür. Die älteren Vorschriften zur Bereitung des Sublimats weichen in Beziehung auf die anzuwendende Menge Quecksilber so von einander ab, daß gewiß oft Gemenge aus Calomel und Sublimat, manchmal auch nur das erstere, erhalten wurden, und die Bezeichnung Mercurius sublimatus ging auf beide Präparate. Man unterschied sie hauptsächlich in medicinischer Beziehung, und das Calomel scheint schon im 16. Jahrhundert arzneilich angewandt worden zu sein. Quercetanus soll sich desselben bedient haben; wenigstens wurde es im 17. Jahrhundert oft als Panchymachogum Quercetani (auch als Panchymachogum minerale) bezeichnet. Libavius sagt in dem Register zu dem II. Theile seiner Commentarien (1606), als aquila alba werde auch ein liquor viscosus ex sublimato albo philosophice praeparato bezeichnet (sonst bedeutete aquila alba jeden weißen Körper, welcher auffliegen, d. i. sublimiren, kann, namentlich den Salmiak, seit dem 17. Jahrhundert aber vorzugsweise das Calomel). Versteckt beschrieb die Zubereitung des Calomels Oswald Croll 1608 in seiner Basilica chymica, offen in demselben Jahre Beguin in seinem Tirocinio chemico (nach diesem sollen Sublimat, metallisches Quecksilber und rothcalcinirtes Eisen sublimirt werden). Das Präparat wurde zu jener Zeit als Draco mitigatus oder Manna metallorum bezeichnet, auch als Mercurius dulcis (so heißt er namentlich bei Sylvius de le Boë) und als versüßter Sublimat (sublimé doux heißt er bei N. Lemery, aber außerdem auch aquila alba, und Macquer gab noch 1778 an, der letztere Name sei der gebräuchlichste). Ueber die unpassende Bezeichnung Calomel (*καλομελας*, schön schwarz) weiß ich nur anzugeben, daß sie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (von England aus?) sich einführte, und daß man damals das Calomel der Engländer (siebenmal sublimirtes versüßtes Quecksilber) von dem Calomel der Franzosen (dreimal sublimirtem oder gewöhnlichem ver-

süßten Quecksilber) unterschied. Je nach der Anzahl der Sublimationen wurde das versüßte Quecksilber überhaupt verschieden bezeichnet; die Panacée mercurielle, die einem gewissen Le Brune im Anfange des vorigen Jahrhunderts vielen Ruf verschaffte, und deren Bereitungsweise auf Befehl Ludwig's des XIV. angekauft und veröffentlicht wurde, war neunmal sublimirtes und mit Weingeist digerirtes. — Daß auch ohne Sublimat, durch Erhitzen von Quecksilber, Kochsalz und calcinirtem Vitriol, versüßtes Quecksilber gewonnen werden kann, behauptete zuerst Le Mort in seiner Chymia medico-physica, ratione et experientia nobilitata (1696). — Calomel von etwa beigemischtem Sublimat durch Auswaschen mit Wasser zu befreien, empfahl schon Zwelffer in seiner Mantissa spagyrica (1652).

Quecksilberchlorür.

Die Darstellung des Calomels auf nassem Wege läßt sich gleichfalls weit zurück verfolgen; dasselbe erhielt so vielleicht schon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert, dessen Liber lucis sehr undeutlich eines Präcipitats erwähnt, welcher aus Quecksilber, Salpetersäure und Salmiak zu erlangen sei, und sublimirt werden könne (vergl. Theil II, Seite 228). In N. Lemery's Cours de chymie wird als precipité blanc ein Präparat bezeichnet, welches aus kalt bereiteter salpetersaurer Quecksilbersolution mit Kochsalzlösung (und sehr wenig Salmiakgeist) niedergeschlagen werden soll; Lemery bespricht, daß das Kochsalz für sich die Quecksilbersolution präcipitire und daß die Salzsäure dasselbe thue; der Niederschlag enthalte etwas mehr Säure als der auf trocknem Wege dargestellte versüßte Sublimat, und sei in kleinerer Dosis anzuwenden, aber wenn man den ersteren sublimire, so unterscheide er sich nicht vom zweiten. In Boerhave's Elementis chemiae (1732) wird gleichfalls der Niederschlag aus ganz gesättigter und verdünnter salpetersaurer Quecksilbersolution mit Kochsalzlösung als Mercurius praecipitatus albus bezeichnet; Kunkel sagt in seinem Laboratorio chymico, der Niederschlag aus Quecksilbersolution mit Kochsalz werde lac mercurii genannt. Daß ein solcher Niederschlag nichts Anderes als versüßter Sublimat ist (was übrigens schon Neumann in seinen 1740 veröffentlichten Praelectionibus chymicis behauptet hatte), bewies Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1778, und er wird gewöhnlich als Entdecker dieser Methode angeführt.

N. Lemery sah die Verschiedenheit in den Wirkungen des ätzenden und des versüßten Sublimats als darauf beruhend an, daß in dem letzteren die Säure an mehr Quecksilber gebunden, gewissermaßen verdünnter, sei;

Quecksilberchlorür. er betrachtete also beide Präparate als Verbindungen von Quecksilber mit mehr oder weniger Salzsäure. Derselben Ansicht war Barchusen. Später, nach der Entdeckung des Chlors, nahmen mehrere Chemiker an, im Calomel sei gewöhnliche Salzsäure, im Aetzsublimat dephlogistisirte oder oxydirte Salzsäure (Chlor) mit Quecksilber vereinigt; nachher betrachtete man beide Körper als Verbindungen von Salzsäure mit unvollkommenem oder vollkommenem Quecksilberoxyd (Oxydul oder Oxyd), bis H. Davy's Lehre über die Verbindungen des Chlors mit Metallen angenommen wurde.

Weißer Präcipitat. Verschiedene Quecksilberverbindungen wurden als weißer Präcipitat bezeichnet (so das auf nassem Wege bereitete Calomel nach N. Lemery und Boerhave, wie eben angeführt); vorzugsweise wurde aber dieser Namen den Niederschlägen beigelegt, die jetzt als Chlorquecksilber-Amidquecksilber-Salmiak und als Chlorquecksilber-Amidquecksilber betrachtet werden. Die erstere Verbindung stellte wohl zuerst Raymund Lull dar, dessen Testamentum eine verworrene Vorschrift enthält, aus salpetersaurer Quecksilberlösung durch Zusatz von Salmiak und Weinsteinsalz ein perfectum praecipitatum darzustellen. Lull wollte, daß dieser Körper gewaschen und bei gelinder Hitze getrocknet werde, und er kannte schon die Schmelzbarkeit desselben; in einem Löffel erhitzt, werde er wie mel vel pix liquida; haec materia super ignem permanebit instar olei; amota autem ab igne congelabitur. Später wurde dieses Präparat meist durch Fällen einer Auflösung von Aetzsublimat und Salmiak mittelst kohlensauren fixen Alkali's bereitet; als der Urheber dieser Darstellungsweise wird N. Lemery genannt. Daß der nach Lull's Methode bereitete Niederschlag ein anderer sei, als der aus Quecksilbersolution mit Kochsalz entstehende, wußte Kunkel; in seinem Laboratorio chymico sagt er, nachdem er angeführt, daß beide als lac mercurii bezeichnet und arzneilich angewandt werden: »Ob nun diese beide in der Medicin einerlei Effect haben, das lasse ich denen Herren Medicis und Chyrurgis über. Im examine chymico sind sie sehr different.« — Mit dieser Verbindung wurde lange die andere, oben angeführte, verwechselt, welche durch Fällen der Sublimatlösung mit Ammoniak entsteht. Daß sich so ein Präcipitat bildet, wußte schon N. Lemery, verwechselte ihn aber auch mit dem auf nassem Wege dargestellten Calomel. Den weißen Präcipitat zum Arzneigebrauch auf die letztere Art zu bereiten, verordneten mehrere Pharmakopöen, nach dem Vorgange der Edinburger.

Weißer Präcipitat.

Daß sich aus Sublimatlösung mit Ammoniak, oder mit Salmiak und kohlensaurem fixen Alkali, verschiedene Niederschläge bilden, erkannte Wöhler 1838.

Alembrothsalz.

Die Verbindung von Sublimat mit Salmiak wurde von den Jatrochemikern (seit Paracelsus oder schon früher?) als Alembrothsalz bezeichnet, auch als Salz der Kunst, Weisheit oder Wissenschaft. Der erstere Namen sollte wohl den Begriff ἄμβροτος (unsterblich, göttlich) einschließen.

Salpetersaures Quecksilber.

Krystallisirtes salpetersaures Quecksilber (Oxydul oder Oxyd?) stellte schon Basilius Valentinus dar. In seinen Schlußreden sagt er: »Vitriolum Mercurii wird leichtlich gemacht mit einem aqua fort aus Salpeter und Alaun distillirt ana, so er darinnen solviret wird, so schießen Crystallen einem Vitriol ganz gleich: dasselbe wieder abluirt, und mit Spiritu Vini, so zuvor mit seinem Sale Tartari rectificirt, alsdenn purificirt und zum süßen Oehl gemacht, ist eine edle Medicin ad Luem Gallicam, curiret alte Schäden, Schwindsucht, Harn-Winde, die Gicht, und viele Krankheiten jagt sie aus dem menschlichen Leibe«. Daß salpetersaure Quecksilbersolution die Haut roth färbt, erwähnt Libavius 1597 in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forti). Das aus salpetersaurer Quecksilbersolution erhaltene Salz wurde als Quecksilbersalpeter bezeichnet (als mercury nitre schon zu Boyle's Zeit), lange aber auch als Quecksilbervitriol (so heißt es noch bei Boerhave argenti vivi vitriolum). Daß Bergman die heiß und die kalt bereitete salpetersaure Quecksilberlösung nach ihren Reactionen unterschied, wurde schon (Seite 184) angeführt; derselbe unterschied auch die aus beiden Lösungen anschießenden Salze. Die genauere Erkenntniß der Verbindungen, welche Salpetersäure mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd bilden kann, gehört aber der neueren Zeit an.

Amalgame.

Die Alten wußten, daß sich das Quecksilber mit Metallen vereinigt; Plinius' Angabe: perrumpit vasa permanans tabe dira, geht offenbar auf Beobachtungen über das Verhalten des Quecksilbers in metallischen Gefäßen. Vorzugsweise waren die Alten mit der Amalgamation des Goldes bekannt, und wandten sie zur Reinigung dieses Metalls von erdigen und anderen Substanzen und zur Vergoldung an. Plinius sagt von dem Quecksilber: Optime purgat aurum, celeras ejus sordes

Amalgame. exspuens crebro jactatu fictilibus in vasis. — Sed ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. Ergo et cum aera inaurantur, sublitum bracteis pertinacissime retinet. Genauer giebt Vitruvius an, wie man aus den abgetragenen mit Gold gestickten Kleidern dieses Metall wiedergewann: Cumque in veste intextum est aurum, eaque vestis contrita, propter vetustatem, usum non habet honestum: panni in fictilibus vasis impositi supra ignem comburuntur. Is cinis conjicitur in aquam, et additur ei argentum vivum; id autem omnes micas auri corripit in se, et cogit secum coire; aqua defusa, cum id in pannum infunditur, et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.

Isidorus Hispaliensis im 7. Jahrhundert wußte gleichfalls, daß sich das Quecksilber mit Metallen verbindet: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, cum caeteras materias perforat. Genauer spricht von mehreren solcher Verbindungen in dem folgenden Jahrhundert Geber. In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno (Blei) scilicet, Jovi (Zinn) et Soli (Gold). Lunae (Silber) autem magis difficulter. Veneri (Kupfer) difficilius quam Lunae. Marti autem nullo modo, nisi per artificium. — Est enim amicabilis et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo. In demselben Werke spricht Geber später noch einmal von dem Anquicken des Kupfers; die medicina Venerem dealbans sei zweifacher Art, Quecksilber und Arsenik; die Vorschrift, wie die erstere zu gebrauchen, ist undeutlich: Solvitur argentum vivum praecipitatum, et solvitur similiter Veneris calcinatio, et hae ambae solutiones commiscentur in unum, deinde vero coagulantur, et super ipsius Veneris corpus projiciatur eorum medicina. Haec enim dealbat et mundat. Vielleicht präcipitirte Geber gleichzeitig metallisches Quecksilber und Kupfer. — Daß das Kupfer durch Quecksilber weiß gefärbt wird, benutzte man schon frühe als ein Reagens auf den letzteren Körper; so meint Albertus Magnus in seiner Schrift de rebus metallicis, in der Marcasita (Kies) sei Quecksilber enthalten; Marcasitam argenti vivi substantiam manifestatur habere sensibiliter; nam albedinem praestat Veneri meri argenti, quemadmodum et ipsum argentum vivum. — Paracelsus, in seinem Tractat von natürlichen Dingen, gab zur Bereitung

des Kupferamalgams die Vorschrift, Kupfer aus Vitriollösung mit Eisen zu präcipitiren und mit Quecksilber zu vereinigen.

Amalgame.

Hinsichtlich der Kenntniß Glauber's über die verschieden große Neigung des Quecksilbers zur Verbindung mit den verschiedenen Metallen vergl. Theil II, Seite 295.

Vielfach beschäftigten sich die Alchemisten mit der Aufgabe, Eisenamalgama zu machen, was schon Geber für ein schweres Kunststück erklärt hatte. Die erste Anleitung dazu finde ich bei Libavius; in dem II. Theile seiner Commentariorum Alchemiae, in der Abhandlung de natura metallorum, sagt er, die Vereinigung des Quecksilbers mit Metallen mißlinge bisweilen wegen der Verunreinigungen, aber durch scharfe Mittel könne man das Metall reinigen und mit Quecksilber verbinden, quomodo ferrum vino tartarisato et ammoniato, vel aceto soluti ammoniaci etc., vel coloritio ita conciliatur mercurio, ut postea non possint facile separari. Brandt behauptete in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1751, aus Eisen könne man ein Amalgam machen, wenn man es mit Quecksilber, etwas Eisenvitriol und Wasser zusammenreibe; doch scheide sich das Eisen bald wieder ab. Der Steuereinnehmer J. F. Vogel zu Brehna in Sachsen gab 1789 dieselbe Vorschrift, nur daß er statt Vitriol Alaun zu nehmen rieth; 1783 hatte derselbe gerathen, Zinkamalgama mit Eisenvitriol und Wasser zu reiben.

Während man jetzt weiß, daß bei der Bildung eines Amalgams Erkältung eintritt, behauptete man früher das Gegentheil. So theilte Soreta in den Schriften der deutschen Naturforscher 1682 eine Beobachtung mit, wonach Quecksilber in der flachen Hand mit Goldstaub gemischt unerträglich warm werde. Daß bei der Amalgamirung von Zinn, oder der Vermischung von Bleiamalgam und Wismuthamalgam, Temperaturerniedrigung eintritt, beobachtete zuerst Demachy (Recueil de dissertations physico-chymiques, 1774).

Die Bezeichnung Amalgama kommt bereits in den Schriften des im 13. Jahrhundert lebenden Thomas von Aquino vor. Sie soll aus einer Verunstaltung des griechischen Wortes μάλαγμα (erweichender oder weicher Körper) entstanden sein (amalgama corruptum vocabulum esse ex Graeco μάλαγμα, non dubitant, sagt Libavius in dem I. Theile seiner Commentariorum Alchemiae).

Silber.

Das Silber gehört zu den am frühsten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieses Metalls auf seine Farbe hin; so namentlich in der griechischen (ἄργυρος Silber; ἀργός, weiß). Daß für ein so lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben ist, versteht sich von selbst, und wenn von den Alten in dieser Hinsicht bestimmte Namen genannt werden, so mögen sich diese auf Endeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls selbst, beziehen (so sagt Plinius: argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus). — Den Alten scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blasenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur so läßt es sich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als argentum pustulatum bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen, und dann von diesem schieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Diese Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Basilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß scheint in der Metallurgie zunächst auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche schon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in seiner Schrift de re metallica des Amalgamationsprocesses nur in dieser Beziehung. Doch sagt schon Biringuccio in seiner Pirotechnia (1540), man könne aus gold- oder silberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder aus dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher diese Körper enthalte, beide Metalle mit Quecksilber ausziehen, wenn man sie mit Quecksilber und Essig oder Wasser, in welchem Sublimat, Grünspan und Kupfer aufgelöst sei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausbringung des Silbers wandte man diesen Proceß am frühsten in Mexico an; und zwar wurde dies zuerst 1557 von einem gewissen Bartholomäus von Medina versucht, und seit 1566 im Großen ausgeführt. Pero Fernandez de Velasco erbot sich 1571, das neue Verfahren in Peru, zu Potosí, einzuführen, was 1574 statthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Kochsalz und Quecksilber zu behandeln und das abgeschiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beschrieb zuerst der Jesuit Joseph Acosta in seiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zusatz von schwefelsaurem Kupfer und Eisen (geröstetem Kies, Magistral) während der Amalgamation scheint schon bei dem ältesten mexicanischen Verfahren stattgefunden zu haben; Eisen zuzusetzen, wodurch einem größeren Verlust an Quecksilber vorgebeugt werde, rieth zuerst ein peruvianischer Bergmann, Carlos Corso de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerst durch den österreichischen Bergrath von Born eingeführt; die ersten Versuche stellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verschiedenen Vorschläge, aus Chlorsilber reines Silber darzustellen, vergl. unten die Geschichte des ersteren Körpers.

Silber.

Von den in Wasser löslichen Silbersalzen wurde früher hauptsächlich das salpetersaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul Eck geschriebene Clavis philosophorum erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchse, welche sich zeigen, wenn Quecksilber mit salpetersaurer Silbersolution zusammen ist; derselben Erscheinung, welche nachher als arbor Dianae, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Diese Präcipitation des Silbers mit Quecksilber kannte auch Boyle (nach seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren seiner anderen Schriften) sehr gut, ebenso die mit Kupfer, deren schon Basilius Valentinus (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache Kunkel (in seinem Laboratorio chymico) erwähnt. — Ueber die Reaction zwischen Silberlösung und Salzsäure vergl. unten bei Chlorsilber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederschlag, welchen es mit Silberlösung giebt, wieder auflöst, erwähnt Glauber mehrmals in seinen Furnis novis philosophicis (1648); er kannte auch bereits die Krystalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali übersättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure anschießen (das salpetersaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein vitriolum lunae (silberhaltiges Metallsalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silbersolution entstehenden Niederschlages in einem Ueberschuß des Fällungsmittels machte später (1745) wieder Marggraf aufmerksam. — Der Letztere zeigte auch (1746), daß das Silber mit vegetabilischen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in solchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte Boerhave als unterscheidendes Kennzeichen der vegetabilischen und der mineralischen Säuren angegeben, daß nur die letzteren sich mit Gold, Silber und Queck-

Silbersalze. Reactionen derselben

silber direct verbinden); Marggraf's Vorschrift war, den Niederschlag aus Silbersolution durch Alkali mit den Pflanzensäuren zusammenzubringen.

Salpetersaures Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd im krystallisirten Zustande darzustellen, lehrte schon Geber; er sagt in seiner Schrift de inventione veritatis: Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpetersäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phyala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles. — Albertus Magnus, in seiner Schrift Compositum de compositis, wußte, daß die Auflösung des Silbers in Salpetersäure die Haut dauernd schwarz färbt (tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerksamkeit auf das salpetersaure Silber zuerst, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in seiner Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio; dieses Salz heißt bei ihm Crystalli Dianae oder magisterium argenti, und er lehrte bereits durch Schmelzen den sogenannten Höllenstein daraus bereiten. Oft auch wurde dieses Salz im krystallisirten Zustande als Silbervitriol bezeichnet (Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune heißt es bei N. Lemery, Vitriolum argenti bei Boerhave).

Schwefelsaures Silberoxyd.

Schwefelsaures Silberoxyd in Auflösung stellte Glauber dar; in seinen Furnis novis philosophicis (1648) sagt er: »Solvire Rasuram Lunae mit einem rectificirten Oleo vitrioli, mit Zuthun Wassers, doch nicht so viel als bei dem Marte und Venere geschehen. Oder, welches noch besser ist, solvire einen Calcem Lunae, welche aus dem Aqua forti entweder mit Kupfer oder mit Saltzwasser praecipitiret ist.« Boyle, nach seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms, wußte, daß das Vitriolöl mit Silbersolution einen Niederschlag giebt, welchen er, seiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornsilber verglich. Kunkel zeigte in seinem Laboratorio chymico, daß zur Auflösung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederschlage, welchen Vitriolöl mit salpetersaurer Silbersolution hervorbringt, meinte er, es sei eigentlich keine Präcipitation, sondern eine Coagulation, denn der entstehende Körper löse sich in Wasser.

Vorgänge, bei welchen sich Chlorsilber bildet, waren bereits den Alten bekannt; so z. B. mußte dieser Körper bei der Cementation silberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entstehen, und auf die Bildung von sich schwärzendem Chlorsilber scheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: Argentum medicatis aquis (Schwefelwasser sind wohl gemeint) inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlorsilber liegt auch vielleicht dem Ausspruche zu Grunde, welchen Geber in seiner Summa perfectionis magisterii thut, wo er von dem Silber handelt: Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis. Mit Gewißheit möchte ich auch nicht darüber entscheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull Experimentis auf die Bildung von Chlorsilber geht; er spricht von der Bereitung der Salpetersäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat *). Ausdrücklich sagt aber Basilius

Chlorsilber.

*) Sollte das, was von Raymund Lull hier pinguedo salis nitri genannt wird, Chlorsilber gewesen sein, so ist die angeführte Stelle die älteste, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure kenne. Im 16. Jahrhundert war diese Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in seiner Schrift de re metallica, wo er von der Salpetersäurebereitung handelt, eine Vorschrift, nach welcher man zwar salzsäurefreies, aber dafür silberhaltiges, Scheidewasser erhält. Von dem Scheidewasser, welches man bei der Destillation von Salpeter und Vitriol erhält, soll man einen Theil in eine kleinere Flasche thun, atque in eandem injiciatur dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewasser) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur. Eine ähnliche Vorschrift enthalten auch des Paracelsus Archidoxa. Diese Operation nannte man clarificatio per argentum. Mehrere Schriftsteller um 1600 geben auch schon an, die so gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich diese clarificatio beruht, findet sich erst um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 starb, sagt in seinem (erst 1716 publicirten) Laboratorio chymico: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen saubern Spiritum Nitri destilliren will, daß man den ersten Schuß« (die erste Krystallisation) »und schönste Krystallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Wasser vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum öftern schon ein wenig von dem Sale communi. — — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, sind zu probiren, wenn

Reinigung der Salpetersäure durch Silber.

Chlorsilber.

Valentinus in seinen »Handgriffen«: »gemein Salz schlägt nieder das ☽« (Silber; vergl. die vollständige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derselben Schrift spricht er von einem »reinen geschiedenen Silberkalk, der mit reinem Salz niedergeschlagen, und wieder wohl ausgesüsset, auch ganz trucken worden sei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpetersäure und Kochsalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden soll, und welchen man so erhitzen soll, »daß die materia im Glaß wohl fließe; dann nimms aus, so ist die Luna schön, durchsichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederschlag, welchen Kochsalzwasser mit Silberlösung hervorbringt, Libavius in seiner Alchymia (1595): Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas ejicit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minutorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia; sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod soleat etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. — Sonst hieß diese Substanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornsilber, wurde das geschmolzene Chlorsilber zuerst von Croll in dessen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieselbe« (Silbersolution) »mit Saltzwasser niederschlagen, absüssen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Fewer schmeltzet, einer sonderbahren Eigenschaft, der sich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum gern auf-solviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift sagt er, man könne diesen Niederschlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari koche, abdunste und

---

man ein wenig ☽« (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halb oder ganz Quintlein in einer Untzen Wasser, so kann man sehen, welches am meisten vom weißen Kalk fallen läßt, dasselbe hat am meisten Salz«.

Chlorsilber.

schmelze; in seiner Pharmacopoea spagyrica (1657) räth er aber ausdrücklich, die Silbermilch, wenn man sie reduciren wolle, nicht wie einen gewöhnlichen Silberkalk zu behandeln, weil sie dann fast gänzlich in Rauch aufgehen würde, sondern mit Weinsteinsalz oder mit Salpeter, Weinstein und Schwefel zu schmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon gehe, diesen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwärzung des Chlorsilbers, betrachtete aber in seinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als die Ursache dieser Veränderung nicht das Licht, sondern die Luft. — N. Lemery rieth in seinem Cours de chymie (1675), das Hornsilber mittelst schwarzen Flusses (durch Erhitzen von Salpeter, Weinstein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in seinem (erst 1716 publicirten) Laboratorio chymico, Potasche zu diesem Zwecke anzuwenden, Marggraf 1749, das Hornsilber mit Ammoniak und Quecksilber zu behandeln, und das sich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Eisen beobachtete zuerst (1776) Sage.

Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fällung von Silber mit Kochsalz entstehende Niederschlag wiege weniger, als das angewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in marca, sentiri). Daß schon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß Marggraf bereits die Gewichtszunahme sehr annähernd richtig bestimmte, wurde im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt *).

Silberoxyd-Ammoniak.

Zu dem, was ich schon oben (Seite 199) über das Verhalten der Silbersalze zu Ammoniak angeführt, ist hier noch Folgendes nachzutragen. Das detonirende Silberoxyd-Ammoniak scheint schon Kunkel gekannt zu haben; er sagt in seinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederschlagung des Silbers durch flüchtiges Laugensalz handelt: »Man soll aber wissen, daß zwischen diesem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugensalz, welches im festen

---

*) Recht genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte sich über die Bildung des Hornsilbers schon Kunkel. In seinem Laboratorio chymico sagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen schwer zu trennen sind) »sieht man bei der ☽« (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth Terra und Saltz aus dem gemeinen Saltz bei sich behält, welches durch Ablaugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei der Verwandlung in Hornsilber um 3,93, also fast genau 4 Loth, an Gewicht zu.

Zustande, als sal volatile urinae, erhalten werden könne, also kohlensaures war) »und zwischen demselben, den man mit calce viva oder Asche macht, noch ein großer Unterschied sei, denn dieser letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander ist, sonst hat es keine Noth, und geschicht selten, doch hat man sich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte später (1788) die Darstellung des nach ihm benannten Knallsilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß sich aus der Lösung des Silberoxyds in Ammoniak Krystalle absetzen, welche er als das reine Knallsilber betrachtete.

Rothgültigerz. Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Rothgültigerz (welches unter diesem Namen schon bei Basilius Valentinus erwähnt wird) als ein Mineral hingewiesen, in Beziehung auf welches schon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Krystallgestalt die chemische Zusammensetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie schon Henckel und Cronstedt behauptet hatten, dieses Mineral enthalte stets Arsenik als einen wesentlichen Bestandtheil, so gab auch Scopoli (1772) Silber, Schwefel, Arsenik und Eisen als seine Zusammensetzung an. Richtiger bestimmte Bergman als wesentliche Bestandtheile Silber, Arsenik und Schwefel. Diese Zusammensetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts sehr verschiedene Resultate darüber erlangt wurden, ob in dem Rothgültigerz neben Silber und Schwefel Arsenik oder Antimon enthalten sei; das letztere behaupteten Westrumb (1792), Klaproth (1795) und Vauquelin (1798), das erstere der österreichische Bergrath J. B. Heim (1792), Lowitz (1794) und Lampadius (1796). Proust machte zuerst (1804) darauf aufmerksam, daß es zwei verschiedene Species dieser Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arsenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meisten Antimon, und nicht Arsenik, für einen wesentlichen Bestandtheil gehalten. — Klaproth und Vauquelin glaubten, daß das Rothgültigerz Sauerstoff (Antimonoxyd) enthalte; Bonsdorff widerlegte dies 1821, und bestimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelsilber bestehend. Werner hatte schon das in Rede stehende Mineral nach seinen äußeren Kennzeichen in lichtes und dunkles Rothgültigerz eingetheilt; 1827 machte Fuchs wieder auf den Arsengehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerksam, worauf Breithaupt

zeigte, daß der Arsengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rothgültigerz zukommt.

Gold.

Der Umstand, daß das Gold meist gediegen vorkommt, und der lebhafte Glanz dieses Metalls mußten es früh bekannt werden lassen; seine Schönheit, und daß es so leicht bearbeitbar ist, mögen ihm zuerst den höheren Werth verschafft haben, welcher ihm stets beigelegt wurde. In den ältesten Schriften der Israeliten, die auf uns gekommen sind, wird dieses Metalls und seiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, sondern nur die eines Fundortes desselben, kann gemeint sein, wenn Plinius angiebt: Auri metalla et conflaturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pangaeum montem: ut alii, Thoas et Eaclis in Pancheia. Sonst rühmt Plinius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich ist, und seine Unveränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuatve pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, constantia). Er weiß, daß sich das Gold gediegen findet, während den anderen Metallen die reguliniſche Gestalt erst durch metallurgische Processe gegeben werden muß (quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum ita invenitur). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals schon bekannt (nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut pote cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur), und daß es sich in feine Fäden ziehen läßt (superque omnia netur, ac texitur lanae modo). Aber Plinius unterschied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die Weichheit (welche sich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern z. B. zeigt) als zwei verschiedene Eigenschaften; nach den angeführten Stellen betrachtete er das Gold als das ausdehnbarste Metall, aber er sagt auch, an Bildsamkeit der Substanz (facilitas materiae) stehe es dem Blei nach (vergl. die vollständige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung römischer Maaße und Gewichte mit den unserigen ist noch immer unsicher;

Gold.

doch mögen hier einige Angaben darüber mitgetheilt werden, wie die Kunst, das Gold auszudehnen, fortgeschritten ist. 1621 gab Mersenne an, daß die Pariser Goldschläger aus Einer Unze Gold 1600 Blätter schlagen, welche zusammen eine Fläche von 105 Quadratfuß bedecken; 1686 Halley, daß Ein Gran Gold einen 98 Ellen langen Draht vergolde; 1711 Reaumur, daß Eine Unze Gold so dünn geschlagen werden könne, daß sie eine Fläche von 146½ Quadratfuß bedecke; und nach neueren Angaben kann Ein Gran Gold zu einer Oberfläche von 56,75 Quadratzoll Oberfläche (Eine Unze also zu einer Oberfläche von 189 Quadratfuß) ausgedehnt werden, und 1 Gran einen Silberdraht von ½ Meile Länge vergolden.

Daß das Gold bereits von den Alten durch Ausziehen mittelst Blei und Abtreiben des letzteren dargestellt wurde, habe ich schon im II. Theile, Seite 38, angeführt; daß das unreine Gold durch Blei gereinigt wurde, berichtet Plinius ausdrücklich (mirum est, [aurum] ut purgetur cum plumbo coqui). Noch führt dieser an, das Gold komme stets mit Silber verbunden vor, und wenn der fünfte Theil der Legirung Silber sei, nenne man sie Elektrum (wie den Bernstein, wegen der blasseren gelben Farbe); omni auro inest argentum vario pondere, alibi dena, alibi nona, alibi octava parte. In uno tantum Galliae metallo, quod vocant Albicratense, tricesima sexta portio invenitur; ideo ceteris praeest. Ubicumque quinta argenti portio est, electrum vocatur). Daß die Alten zur Scheidung des Goldes vom Silber eine Cämentation anwandten, wurde im II. Theile, Seite 39, berichtet; auch die Verfahrungsweisen späterer Chemiker und die ersten Versuche, beide Metalle auf nassem Wege zu trennen, wurden da schon, Seite 41 f. und 53 f., angeführt. Zur Vervollständigung der dort mitgetheilten Angaben mögen noch folgende hier Platz finden. — Die Salpetersäure soll zur Scheidung des Goldes und Silbers im Großen zuerst in Venedig angewandt worden sein, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; man soll dort damit aus dem spanischen Silber das Gold mit großem Vortheil ausgezogen haben. In dem Anfange des 16. Jahrhunderts scheint dieses Verfahren in Frankreich im Großen ausgeübt worden zu sein. Der Franzose Budé spricht davon in seiner 1516 zuerst erschienenen Schrift de asse als von einer neuen Sache; ein gewisser Le Cointe habe zu Paris ein chrysoplysium (wörtlich Goldwäsche, oder Goldscheidung auf nassem Wege) angelegt; es werde dazu eine aqua medicata, quam chrysulcam appellant, angewandt. Le Cointe habe sich damit großen Reichthum erworben, und die Kunst als

Scheidung von Gold und Silber.

Scheidung von Gold und Silber.

Erbtheil seinem Sohne hinterlassen, welcher dann der einzige Goldscheider zu Paris gewesen sei. Dem letzteren kaufte der Pariser Münzhof später das Geheimniß dieser Kunst ab. Zu derselben Zeit ungefähr, wo dies geschehen sein mag, beschrieb Biringuccio diese Scheidung in seiner Pirotechnia (1540), und Agricola ließ sie durch seine Schrift de re metallica (1546) in Deutschland bekannter werden (vergl. Theil II, Seite 54). Brandt behauptete 1748 in den Schriften der Stockholmer Akademie, bei der Einwirkung von Scheidewasser auf eine sehr silberreiche Legirung löse sich Gold mit dem Silber auf. — Agricola sagt in seiner Schrift de re metallica von der Zusammensetzung des Wassers, womit man Gold und Silber scheide: In omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol) vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separandum argentum ab auro. Hiernach könnte man glauben, und es ist auch behauptet worden, daß Agricola außer der Anwendung des Scheidewassers auch die der Schwefelsäure zur Scheidung des Goldes und Silbers gekannt habe. Aber dies ist doch zweifelhaft, weil alle Beschreibungen der Scheidung sich auf die Anwendung der Salpetersäure beziehrn; auch bedeutet aqua ex atramento sutorio bei Agricola nicht Schwefelsäure, sondern (mit Vitriol bereitetes) Scheidewasser. Es wird auch behauptet, Kunkel habe in seinem Laboratorio chymico die Schwefelsäure als ein Scheidungsmittel für Gold und Silber genannt; ich habe in diesem Werke eine solche Angabe nicht auffinden können, wohl aber mehrere Vorschriften, Goldkalk mit Vitriolöl zu vereinigen, und Eine Aussage, das Vitriolöl löse für sich das Gold nicht auf. Auf das letztere machte auch Brandt 1748 aufmerksam. Scheffer, welcher in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1752 und 1753 zwei Abhandlungen über die Geschichte der Metallscheidung veröffentlichte, sagt in der letzteren: »Die Vitriol- oder Schwefelsäure löset das Silber ebenfalls auf, wenn kein Wasser darunter ist, aber das Gold rühret sie nicht im geringsten an, so, daß Silber und Gold sich auch dadurch vollkommen von einander sondern lassen. Aber eine solche Vitriolsäure ist viel kostbarer als die Salpetersäure, und deßwegen ist es nicht nützlich, sie zu dieser Absicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger kosten.« D'Arcet führte 1802 die Scheidung des Goldes von Silber mittelst Schwefelsäure in die Praxis ein. — Zur Scheidung einer goldreichen Legirung Königswasser (»spiritum salis, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, gestärket«, oder Salpeter-

säure mit Salmiak vermischt) anzuwenden, rühmte als ein ganz neues Verfahren Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648). — Auf Abscheidung des in dem cursirenden Silber enthaltenen Goldes beruhete vielleicht Becher's Vorschlag, Gold durch Bearbeitung von Meersand und vielem Silber künstlich zu erzeugen (vergl. Theil I, Seite 178), in welchem Falle also schon früh nach dem Ziele hingearbeitet worden wäre, welches jetzt glücklich erreicht wird.

Vergoldung.

Der Vergoldung wird schon von Moses erwähnt; doch bestand damals diese Kunst ohne Zweifel nur in dem Belegen mit dünn geschlagenem Golde. Zu Plinius' Zeiten kannte man die Vergoldung von Marmor und Holz durch Aufkleben von Goldblättchen und auch die von Metallen (namentlich Kupfer) mittelst Quecksilber. Doch sind die Nachrichten, welche Plinius in letzterer Beziehung giebt, unvollständig; namentlich spricht er nicht von dem Erhitzen nach dem Auftragen des amalgamirten Goldes, was ohne Zweifel geschah, und worauf sich auch wohl die Aussage bezieht, bei solchen Körpern, die man nicht erhitzen könne, lege man das Gold mittelst Eiweiß auf (marmori et iis, quae candefieri non possunt, ovi candido illinitur [aurum]. — — Aes inaurari argento vivo, aut certe hydrargyro, legitimum erat. — — Namque aes cruciatur in primis, accensumque restinguitur sale, aceto, alumine. Postea exarenatur, an satis recoctum sit, splendore deprehendente; iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum, mixtis pumice, alumine, argento vivo inductas accipere [auri] bracteas).

Werthverhältniß zwischen Gold und Silber.

Zu Herodot's Zeit (in dem 5. Jahrhundert vor Chr.) war in Griechenland der Werth eines bestimmten Gewichts Gold gleich dem des sechszehnfachen Gewichts Silber. Der Werth des Goldes verringerte sich, wegen der Menge Gold, welche von Persien aus nach Griechenland kam, so daß der Werth des Goldes nur das Zwölf- bis Zehnfache von dem des Silbers war. Der Werth des Goldes erhöhte sich wieder, als nach der Entdeckung von Amerika große Mengen Silber nach Europa kamen, so daß Ein Gewichtstheil Gold mit 14 bis 14½ Gewichtstheilen Silber gleichwerthig wurde.

Goldsolution; Reactionen derselben.

Die Auflösung des Goldes findet sich zuerst bei den arabischen Alchemisten erwähnt (daß die Alten das Gold als durch Säuren unveränderlich betrachteten, wurde Seite 205 erwähnt); Geber wußte, daß das Königswasser

Gold auflöst (vergl. Theil III, Seite 349), und er sagt in seiner Summa perfectionis magisterii: Aurum calcinatur et solvitur sine utilitate. Ob sein Ausspruch: Aurum tinctura est rubedinis, auf die rothe Farbe der Lösung bezogen werden darf, wie dies versucht worden ist, scheint mir sehr zweifelhaft. Die Lösung des Goldes in Königswasser war allen späteren Alchemisten bekannt. Daß sich aus solcher Lösung Krystalle bilden können, behauptete zuerst Basilius Valentinus. In seinen »Handgriffen« spricht er von einer Goldsolution (die er, mit Beibehaltung ihres Goldgehalts, destillirt haben will, die aber jedenfalls, den von ihm angegebenen Reactionen nach, Gold enthielt), welche in der Kälte Krystalle absetze, die der wahre Vitriol des Goldes seien; ebenso in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«. Basilius' Königswasser war salmiakhaltig; die gebildeten Krystalle also wohl Chlorgold-Salmiak. Basilius giebt von der Auflösung dieser Krystalle an, daß sie mit Quecksilber ein Amalgam bilde, und wenn man dies unter stetem Umrühren erhitze, bleibe das Gold als purpurfarbenes Pulver zurück. Diese Fällung des Goldes durch Quecksilber kannten auch die Späteren, namentlich Boyle, der auch in seinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als eine wenig bekannte Sache anführt, daß die Goldsolution der Haut, den Nägeln, dem Elfenbein und dergleichen eine dauerhafte Purpurfarbe mittheilt; und in seinen Experimentis et observationibus physicis (1690), daß aus ihr durch starken Weingeist das Gold niedergeschlagen werde. Tachenius spricht in seinem Hippocrates chymicus (1666) von der Veränderung der Goldsolution durch Galläpfeltinctur, und davon, daß eine solche Mischung auf Papier gestrichen dieses mit einem glänzenden (metallischen) Ueberzug bekleide. — Glauber scheint schon ein Mittel gekannt zu haben, das Gold aus der Auflösung metallisch niederzuschlagen; in seinen Furnis novis philosophicis (1648), wo er von der Scheidung des Goldes und Silbers durch Königswasser redet, sagt er, man solle zu der Goldlösung »einen güldischen Niederschlag setzen und mit einander aufkochen; so geschicht eine Scheidung, und fält alles Gold pur und rein, als gefeylet oder gemahlen, so schön von Farb und Glantz, daß man damit schreiben und mahlen könte«; aber ich kann nicht finden, welchen Körper er zu dieser Präcipitation anwandte. Die Reduction des Goldes aus seiner Lösung mittelst organischer Materien kannte auch Kunkel; in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677)

Goldsolution; Reactionen derselben.

Goldsolution; Reactionen derselben.

sagt er: »Warum präcipitirt der Essig das Gold und andere Metallen so schön in ihrer Farbe, als wann es Muschelgold, oder Silber, oder sonst klar und schön gefeilet, und kann man Gold, Silber, Kupffer in ihrer rechten natürlichen Farbe niederschlagen; es geschicht auch mit dem Spiritu vini, ein jedes mit seinem Handgriff, doch nicht so schnell als mit dem Essig«, und in seinem Laboratorio chymico, wo er von Denen spricht, die aurum potabile machen wollen: »Einige sind so verzweifelt einfältig, und solviren Gold in Aqua regis, oder Spiritu salis, gießen alsdann einen Oleum Juniperi dazu, setzen es ein wenig auf die Wärme, so wird das Oleum blutroth. Dieses muß gleichfalls ein aurum potabile sein, da sie doch vor Augen sehen, wie das Gold als ein geschlagen Blattgold zart in die Höhe steiget, auch davon in das Oleum das geringste nicht hineinkommt, sondern kann vermittelst des Olei Juniperi oder Therebinthinae gantz praecipitiret werden.« Die Fällung mit (kalt bereiteter) salpetersaurer Quecksilberlösung *) und mit Vitriol kannte Kunkel gleichfalls; in seinem Laboratorio chymico sagt er: »Es läßt sich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durchs Aqua fort geschicht, praecipitiren, und giebt einen braunen Kalk«. Aber diese Methode sei in der Beziehung nicht gut, weil der Niederschlag außer Gold auch Quecksilber enthalte. Er fährt fort: »In Summa, solche gefalle wem sie will, mir stehet die nachfolgende besser an. Wenn das Gold solviret ist, so solvire einen Vitriol in gemeinem Wasser, je venerischer und blauer solcher, je besser er ist; selbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis, so fällt dein Gold gar schön und hochfein, — — auf solche Art kann man das Gold am allerfeinsten haben«. Kunkel irrte, indem er den kupferhaltigeren Vitriol dem an Eisen reicheren vorzog; den Eisenvitriol als Fällungsmittel des Goldes empfahl später wieder (1752) Brandt.

Knallgold.

Die Darstellung des Knallgoldes beschrieb zuerst, und mit großer Genauigkeit, Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In dem Theile seines letzten Testaments, welcher die »Handgriffe« lehrt, sagt er: »Nimm ein gut Aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, verstehe, daß du neh-

*) Schon Orschall sagt in seiner Schrift: Sol sine veste (1684), salpetersaure Quecksilberlösung bringe mit der Goldsolution einen noch schöneren purpurfarbenen Niederschlag hervor, als der durch Zinn bewirkte sei.

mest ein Pfund gut stark Scheid-Wasser, und solvirest darinnen acht Loth Salmiac, so bekommst du ein stark Aquam Regis; distillier und rectificier es so oft durch den Helm, biß keine feces mehr im Grund bleiben, sondern gantz rein und durchsichtig über sich steiget. Alsdann nimm feine dünn geschlagene Gold-Rollen, so zuvor durch den Antimonium gegossen worden, thue sie in einen Kolben, geuß das Aquam Regis darauf, und laß es solviren, soviel als du Gold darinnen auflösen kannst; wenn es das Gold alles solvirt hat, so geuß ein wenig oleum tartari« (zerflossenes kohlensaures Kali) »darein, oder sal tartari in einem wenig Brunnenwasser aufgelöset und darein gegossen, thut eben dasselbig, so wird es anfangen sehr zu brausen. Wenn es verbrauset hat, so geuß wiederum des Oels darein, und thue das so oft, bis das aufgelößte Gold aus dem Wasser alles zu Boden gefallen, und sich nichts mehr niederschlagen will, sondern das Aqua Regis gantz hell und lauter wird. Wenn das geschehen, so geuß dann das Aquam Regis ab, von dem Goldkalck, und süsse ihn mit gemeinem Wasser zu 8, 10 oder 12malen zum allerbesten ab, demnach wenn sich der Goldkalck wohl gesetzet hat, so geuß das Wasser davon, und trockne den Goldkalck in der Lufft, da keine Sonne hin scheinet, und ja nicht über dem Feuer, denn so bald dieses Pulver eine sehr geringe Hitz oder Wärme empfindet, zündet sich solches an, und thut merklichen großen Schaden, dann so würde es flüchtig davon gehen, mit großem Gewalt und Macht, daß ihm kein Mensch würde steuren können.« Basilius giebt weiter an, durch langes Sieden mit Essig könne diesem Goldkalk die detonirende Eigenschaft wieder benommen werden: »So nun dieses Pulver fertig, so nimm einen starken, distillirten Essig, geuß ihn darauf und seud es stets über dem Feuer in einer guten Quantität Essig, und immer umgerührt, daß sichs am Boden nicht ansetzen kann, vierundzwanzig Stunden an einander, so wird ihm das Schlagen wieder benommen, hab aber wohl Acht mit großer Fürsichtigkeit, daß du nicht in Gefahr gerathest durch einige Uebersehung«. Weiter sagt er: »Nimm dein Goldpulver, setze ihm zu dreimal so schwer der besten und subtilesten florum sulphuris communium, reib es wohl durch einander, und setze es auf einem flachen Scherben unter einem Muffel, gieb ihm ein lindes Feuer, daß hernach das Goldpulver wohl glühe«. Also wußte er auch wohl, daß dem Knallgold die explodirende Wirkung durch Erhitzen mit Schwefel genommen werden kann.

Knallgold.

Knallgold. Den Namen Knallgold, aurum fulminans, legte diesem Präparat zuerst Beguin in seinem Tirocinio chymico (1608) bei; sonst hieß es im 17. Jahrhundert auch noch aurum volatile (bei Croll, der auch von seinen medicinischen Wirkungen spricht, in dessen Basilica chymica 1608), pulvis pyrius aureus (Goldfeuerpulver, bei Ath. Kircher in dessen Schrift: Magnes, 1641), aurum sclopetans (Knallgold, bei J. Schröder in seiner Pharmacopoea medico-physica, 1641), saffran d'or (oder or fulminant bei N. Lemery in dessen Cours de chymie, 1675), magisterium ceraunochryson, pulvis chrysoceraunius (Goldblitzpulver) u. a.

Wie von mehreren leicht explodirenden Substanzen, glaubte man auch früher von dem Knallgolde, es wirke bei der Detonation bloß abwärts. Willis widerlegte diese, zu seiner Zeit und noch später herrschende, Meinung in seiner Diatribe de fermentatione (1659) durch den Versuch, daß er in einen silbernen Löffel Knallgold und darauf eine Münze legte; bei der Explosion wurde die letztere in die Höhe geworfen, zum Beweis, daß das Knallgold nach allen Seiten hin wirkt.

In das 17. Jahrhundert zurück lassen sich die Beobachtungen verfolgen, welche darthun, daß bei der Entstehung des Knallgoldes flüchtiges Laugensalz mitwirkt. Angelus Sala, welcher in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts thätig war, erwähnte bereits in seiner Schrift: Compositio et formula antidoti preciosi, daß man kein Knallgold erhalte, wenn man in Königswasser, das nicht mit Salmiak, sondern mit Salzsäure gemacht sei, Gold löse und mit Weinsteinsalz niederschlage (sein Processus de auro potabili enthält auch die bestimmte Angabe, daß das Knallgold seine detonirende Eigenschaft verliert, wenn es mit Schwefel gemengt, und dieser darüber abgebrannt wird). Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648), Gold, welches mit flüchtigem Laugensalz niedergeschlagen sei, »fulminire viel härter, als wann es durch ein Oleum Tartari gethan wäre«. In derselben Schrift findet sich auch eine Beobachtung, die darauf hinweist, daß das Knallgold, mit einer anderen Substanz gemengt, sich ohne Detonation stark erhitzen läßt; von dem Niederschlage, welchen Glauber aus Goldsolution und Kieselfeuchtigkeit machen lehrte, und der ein Gemenge von Knallgold und Kieselerde sein konnte (je nach der Zusammensetzung des angewandten Königswassers), sagt er, er entzünde und schlage nicht bei dem Trocknen, und dieses (das Trocknen) könne deshalb bei dem Feuer geschehen. Ettmüller und Fr. Hoffmann beobachteten, daß aus

einer Goldsolution, welche durch das menstruum sine strepitu *) dargestellt ist, fixes Alkali einen nicht detonirenden Niederschlag fällt. Knallgold.

Dieser Erfahrungen ungeachtet behauptete fast keiner der Chemiker jener Zeit, flüchtiges Laugensalz gehe mit ein in die Zusammensetzung des Knallgoldes. N. Lemery meinte in seinem Cours de chymie (1675), das Gold löse sich auf, indem die spitzen Molecüle des Königswassers in die Poren des Goldes eingreifen (les pointes, qui faisoient la force de l'eau regale, sont fichées dans les particules de l'or; hinsichtlich Lemery's Ansichten über die Wirkung der Lösungs- und Fällungsmittel überhaupt vergl. Theil II, Seite 308 f.). Das zugesetzte Alkali erschüttere die Säurenmolecüle, an welchen die Goldmolecüle aufgespießt seien, so daß die letzteren abbrechen, wobei aber die Spitzen der Säurenmolecüle stecken bleiben (la poudre d'or précipitée sera empreinte d'une partie du dissolvant, puis que la partie la plus aiguë de ces pointes est demeurée dedans). Die Detonation sei eine Explosion, welche durch die Verwandlung dieser Säurenmolecüle in Dampf verursacht werde (Cela se fait voir quand on la met sur le feu, car le grand bruit qu'elle fait, ne peut venir que des esprits renfermez qui écartent le corps très solide de l'or avec violence pour trouver une issuë libre, lors qu'ils sont excitez par l'action du feu). — Stahl's Specimen Becherianum (1702) enthält ganz im Allgemeinen die Ansicht, in das Knallgold gehe etwas aus dem Lösungsmittel über, in welchem das Gold gelöst gewesen sei (composita sunt solutorum praecipitationes de solventibus aliquid retinentes, ut Luna cornua, Aurum fulminans etc.). Fr. Hoffmann, in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), erklärte sich dahin, daß sich bei der Fällung des Knallgoldes elastische luftartige Theilchen an das Gold anhängen; er bestritt, daß sich dabei dem Golde ein Salpetersalz anhänge. Mehrere Chemiker behaupteten nämlich damals, und noch bis nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dem Golde hänge sich, wenn es als Knallgold niedergeschlagen werde, ammoniakalischer Salpeter (salpetersaures Ammoniak) an, und dieser verursache die Detonation. Viele irrige Ansichten wurden hierüber noch aufgestellt. So behauptete Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730), die Detonation des Knallgoldes beruhe auf dem plötzlich aus-

*) Menstruum sine strepitu hieß damals eine wässerige Lösung von Alaun, Salpeter und Kochsalz, weil sie das Gold ohne so heftige Einwirkung, wie die des Königswassers ist, auflöst.

Knallgold. gedehnt werdenden Wassergehalte der anhängenden, übrigens unbestimmt gelassenen Salztheilchen; Black (1756) in den Essays and Observations Physical and Litterary, read before a society in Edinburgh, sie beruhe auf einer plötzlichen Entwickelung von fixer Luft; Baumé in seinem Manuel de chymie (1763), in dem Knallgolde stecke eine Verbindung, die dem Schwefel (als dessen Bestandtheile Schwefelsäure und Phlogiston galten) analog aus Salpetersäure und Phlogiston zusammengesetzt sei; J. F. Meyer in seinen »Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalks« (1764), das acidum pingue (vergl. Theil III, Seite 35 f.) sei bei der Detonation des Knallgoldes mit im Spiel.

Viel früher aber findet sich schon eine bei weitem richtigere Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes angedeutet, bei dem ausgezeichneten Beobachter Kunkel. Sein (14 Jahre nach seinem Tode, 1716, zuerst publicirtes) Laboratorium chymicum enthält folgende Stelle (zu deren Würdigung die Erinnerung vielleicht nicht unnöthig ist, daß unter der Terra oder dem erdartigen Bestandtheil der Metalle damals der Kalk oder das Oxyd verstanden wurde), wo er von der Präcipitation des Knallgoldes spricht: »Will man zum solviren« (zum anzuwendenden Königswasser) »keinen Salarmoniac nehmen, so kann es« (das Präcipitiren) »auch mit einem guten Spiritu urinae verrichtet werden; doch wenn dieses erstlich solviret, und man gießet viel darzu, so praecipitiret sichs wieder und wird ein ☉« (aurum) »fulminans, welches mit dem Salarmoniac nicht geschicht. Wenn du auch in diese jetzt erwehnte Solution cum Sale armoniaco, oder Spiritum urinae, ein Oleum tartari gießest, bis es verbrauset, so fällt auch ein ☉ fulminans. Hier ist nun eine Frage: Warum praecipitiret der Spiritus urinae sowohl, als das Oleum tartari, da doch das eine ein pures Sal alcali, und der Spiritus ein flüchtig Sal frigidum ist? Antwort: Wann das Sal acidum« (die Säure) »in die Terram alcali greifft, so wird das Urinosum« (das flüchtige Laugensalz) »frey, und insinuiret sich mit der Terra Solis« (dem Goldkalk), »also kann das Acidum das Gold nicht länger halten, sondern lässet es fahren. Dahingegen, wann der Spiritus urinae hineingegossen wird, so wird dadurch das Acidum in Aqua fort verändert, und kann die Theile des Goldes wieder nicht halten, weil eine Ungleichheit vom Acido und Urinoso da ist. — Dieses ist also die Operation, wann man das ☉ zu einem ☉ fulminante machen will. Ich habe einsmahlen das Gold mit einem Oleo tartari praecipitiret, das Menstruum auf die

Truckne ab-destilliret, hernach edulcoriret, so habe ich zwar einen schönen Gold-Kalck, der ganz braun gewesen, bekommen, solcher aber hat nicht das geringste fulminiret, wie ich aber selbigen mit Spiritu Urinae etliche mahl imbibiret, und ganz gelinde trocken lassen werden, hat er hefftig geschlagen«. Er sagt noch, wenn ein Goldkalk sich bilde, der nicht detonire, so beruhe dies darauf, »daß die Terra Solis nicht soviel« (nicht genug) »vom Urinoso behalten«; und später: »damit man aber noch zuletzt sehen möge, was bei dem Auro fulminante gewesen, und warum es geschlagen; So nimm ein Sal Vitrioli Unc. 2. Auri fulminantis Unc. 1. Olei Vitrioli Unc. 1. s. setze solches zusammen in eine Wärme, so stößt das Oleum das Sal urinae, als das Frigidum, weg, und bleibet dein Gold gantz gediegen liegen. Und wenn es gleich etliche Wochen in der Hitze steht, so nimmt doch das Oleum nicht 1 gr. in sich. Item, wenn man ein oder etliche Untzen vom Auro fulminante in eine Retorten thut, und imbibiret es mit Oleo Vitrioli, hernach destilliret, so sublimiret sich ein Sal volatile im Halse, welches säuerlich, weil es sich proportionaliter mit dem Acido verbunden. Hieraus kannst du sehen, worinnen die Krafft im Auro fulminante gesteckt, nemlich im Sale volatili concentrato.«

Knallgold.

Die Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes, welche Kunkel hier angedeutet hatte, wurde von Bergman und Scheele bestätigt; von dem Ersteren in einer Dissertatio de calce auri fulminante (1769), welche sich auch, umgearbeitet und vermehrt, in der Sammlung seiner Schriften (1780) findet, und von dem Letzteren in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777). Bergman erwies, daß die Gegenwart von Ammoniak zu der Bildung des Knallgoldes nothwendig ist, und daß nicht knallender Goldkalk durch Digestion mit Ammoniak in Knallgold übergeht; er betrachtete dieses als aus Goldkalk und Ammoniak bestehend, meinte übrigens, das letztere gebe nicht seiner ganzen Substanz nach, sondern nur seinem brennbaren Bestandtheile nach die Ursache der Detonation ab. Scheele hatte dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes; er untersuchte auch die Luftart, welche bei der Detonation desselben entsteht, und bemerkte an ihr die Eigenschaften des Stickgases; außerdem fand er darin etwas Ammoniak, und spricht auch von den »zugleich losgewordenen Wässrigkeiten«. Seiner Theorie über Licht und Wärme (vergl. Theil I, 261 und Theil III, 157 u. 201 f.) gemäß nahm er an, die Detonation des Knallgoldes beruhe auf der Einwirkung der Wärme, die aus Feuerluft (Sauerstoff) und Phlo-

Knallgold. gifton bestehe, auf das Knallgold, die Verbindung aus Golderde und flüchtigem Alkali, welches letztere aus verdorbener Luft (Stickgas) und Phlogiston zusammengesetzt sei. Die Golderde zerlege die Wärme und verbinde sich mit dem Phlogiston der letzteren zu metallischem Golde; die frei werdende Feuerluft vereinige sich mit dem Phlogiston des flüchtigen Alkali's, und bilde damit Wärme und Licht; die verdorbene Luft des flüchtigen Alkali's werde frei. Er sagt noch: »ich glaube auch, daß bei dem Knallgolde mehr Alkali volatile vorhanden, als von der Feuerluft zerstöhret werden kann«.

Die Ansicht von Bergman und Scheele über die Zusammensetzung des Knallgoldes wurde von den Antiphlogistikern, in ihre Sprache übersetzt, angenommen; schon bei der ersten Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde dies Präparat als oxide d'or ammoniacal bezeichnet. Die anderen Resultate von Bergman's und Scheele's Untersuchungen hier mitzutheilen, erscheint um so unnöthiger, als sie noch jetzt in den vollständigeren Lehrbüchern der Chemie angeführt werden; ebenso wenig ist hier auf die neuere Untersuchung Dumas' (1830) und die von diesem Gelehrten ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Knallgoldes einzugehen.

Daß bei dem Fällen der Goldsolution mit überschüssigem Ammoniak sich Gold auflöst, wurde durch Marggraf (1745) bekannt.

Löslichkeit des Goldes in Schwefelleber. Glauber sagt in seinem Tractat de natura salium (1658), sein sal mirabile (schwefelsaures Natron) solvire (in der Hitze) alle Metalle, und auch die Kohlen. Es ist wahrscheinlich, daß er es erst mit Kohle behandelte, also Schwefelleber darstellte, und daß er in dieser auch das Gold auflöste; was er in dieser Schrift als vitriolum Solis, sal aureum mirificum oder liquorem aurificum bezeichnet, scheint eine Auflösung des Goldes in Schwefelleber gewesen zu sein. Bestimmt kannte diese Stahl, dessen Observationes chymico-physico-medicae von 1698 die Behauptung enthalten, Moses habe das güldene Kalb mit Alkali und Schwefel verbrannt, und es in der Auflösung dieser goldhaltenden Schwefelleber den Israeliten zu trinken gegeben.

Rubinglas und Goldpurpur. Die Alchemisten setzten jederzeit das Gold mit rother Färbung in Beziehung; das Gold sei tinctura rubedinis, meint Geber, und Basilius

Rubinglas und Goldpurpur.

Valentinus spricht viel von dem Purpurmantel des Goldes *). Aber es liegt nichts vor, was veranlassen könnte, diese vagen Andeutungen speciell auf die Färbung des Glases durch Gold zu beziehen. Doch mögen solche Aussprüche mit veranlaßt haben, daß Libavius, noch auf andere Bemerkungen gestützt, behauptete, mit Goldauflösung könne wohl das Glas rubinroth gefärbt werden. In seiner Alchymia (welche zuerst 1595 erschien) sagt er: Rubini frequentes sunt circa montem piniferum, ubi et auri venae. Consentaneum est principia auri ibi degenerare in hanc gemmam. Ex tinctura auri rubea in liquorem seu oleum soluta, et crystalli liquore potissimum, non incommode fieri posse judicaverim. Uebrigens schreibt Libavius hier für die Bereitung mehrerer Edelsteine den Zusatz von Gold vor: Topasius conflatur ex croco Martis, minio et massa, additis auri foliis. — Hyacinthus ex coralio, massa et auri foliis. — Hyacinthus fit ex utraque (mistura) Martis et terrea Solis, u. a. — Neri, welcher gleichzeitig mit Libavius lebte (als sein Todesjahr wird 1614 angegeben), dessen Schrift de arte vitraria aber erst später gedruckt wurde, schrieb darin vor, die Lösung des Goldes in Königswasser abzudampfen, und den purpurfarbigen Rückstand mit dem Glase zu mischen. Glauber sagt in seiner Beschreibung des Menstrui universalis (1653), er habe einmal einen Goldkalk in einem Tiegel schmelzen wollen, und einigen Fluß, von Salzen gemacht, zugesetzt; »bei dem Ausgießen habe ich den Fluß blutroth gefunden, da er doch nur von weißen Salien gemacht war, und von der Anima auri,

---

*) Solche Stellen, die ganz allgemein gehalten sind, dürfen nur mit der größten Vorsicht auf etwas Specielles bezogen werden; so die folgende, welcher man wohl den Sinn unterlegen könnte, daß der Niederschlag aus einer Goldsolution eine sehr stark tingirende Kraft auf Glas habe. Wo Basilius Valentinus, in seinem letzten Testament, »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er, der Purpurmantel des Königs und sulphur solis seien dasselbe; und von der so bezeichneten Substanz spricht er in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen«: »Also wer da unsern unverbrennlichen Schwefel aller Weisen bereiten will, der nehme zuvor Achtung für sich, daß er unsern Schwefel suche in einem, da er unverbrennlich innen ist: welches nicht geschehen kann, es habe denn das versalzene Meer den Leichnam verschlungen, und auch ganz und gar wieder von sich ausgeworfen; alsdann erhöhe ihn in seinem Grad, auf daß er alle anderen Sternen des Himmels in seiner Klarheit weit übertreffe, und in seinem Wesen so blutreich worden wie der Pelican, wenn er sich in seine Brust verwundet, alsdann ohne Kränkung seines Leibes seiner Jungen viel ernehret, und von seinem Blute speisen kann«.

Rubinglas und Goldpurpur.

die er an sich gezogen, sich gefärbet«. In seinen Furnis novis philosophicis (1648) sagt er, wenn man Goldsolution mit Kieselfeuchtigkeit fälle, so werde der Niederschlag (Goldoxyd, Kieselerde und anhängende Kieselfeuchtigkeit) bei dem Glühen schön purpurfarbig, verliere aber diese Farbe bei längerem Erhitzen. Ebendaselbst schreibt er vor, diesen Niederschlag mit liquor silicum (Kieselfeuchtigkeit) vermischt zu schmelzen, »daß der liquor mit dem Goldkalk fliesse als Wasser, und erhalte solches so lang im Fluss, bis daß der liquor und Goldkalk zusammen einem durchsichtigen schönen Rubin gleich worden sei«. In dem IV. Theile derselben Schrift, wo er von der Nachahmung der Edelsteine handelt, sagt er aber, der Niederschlag der Goldsolution mittelst Kieselfeuchtigkeit färbe das Glas zu Saphir; »so man aber des Goldes, welches mit Regulo Martis Nitroso in einen solvirlichen Rubin geschmolzen ist, zu unc. j.« (des Glassatzes) »drei, vier, fünff oder sechs Granen nimbt, werden über die Massen schöne Rubinen daraus«. Ebenso erwähnt Tachenius in seinem Tractat de morborum principe (1668), daß Knallgold mit Glas geschmolzen diesem eine Purpurfarbe mittheile; und Boyle in seinen Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies (1684), daß sich der Boden eines Glaskolbens, in welchem er Goldamalgam erhitzt hatte, rubinroth gefärbt habe. In den Schriften der deutschen Naturforscher von 1678 finden sich dagegen Beobachtungen von Frieben, nach welchen das Gold dem Glase bald eine Gold-, bald eine Amethystfarbe mittheile.

Mehr Aufmerksamkeit schenkte man der Färbung des Glases durch Gold, nachdem man das letztere in der Gestalt von Goldpurpur zu gewinnen und dem Glase zuzusetzen gelernt hatte. Die erste Erwähnung dieses Präparates, daß Goldlösung durch Zinn niedergeschlagen werde, findet sich in dem IV. Theile von Glauber's Schrift »Teutschlands Wolfarth« (1659). Die Niederschlagung des Goldes aus seiner Lösung durch Zinnsolution kannte Andreas Cassius (welcher 1632 zu Leyden promovirte und später als Arzt in Hamburg lebte); dieser selbst schrieb Nichts über die Bereitung des Goldpurpurs, welcher nach ihm später Purpura mineralis Cassii genannt worden ist; wohl aber sein gleichnamiger Sohn (welcher Arzt zu Lübeck war) in einer Schrift: De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata (1685), aber sehr kurz (Est tamen modus, qui hactenus secretior fuit, quo, per singularem auri mediante

Rubinglas und Goldpurpur.

liquore Jovis praecipitationem, sulphur ejus fixum eleganter extravertitur). Schon früher (1684) schrieb Joh. Christ. Orschall (welcher eine Zeitlang in hessischen Diensten als Bergbeamter stand und vielerlei Schicksale hatte) in seinem Tractat: »Sol sine veste oder dreißig Experimenta dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, daß er von Cassius gelernt habe, das Gold mit dem Zinn niederzuschlagen, und daß dieser mit dem dadurch gefärbten Rubinglas gehandelt habe.

Schon vor der Veröffentlichung dieser Schriften scheint sich Kunkel mit der Färbung des Glases durch Gold beschäftigt zu haben. In seiner Ars vitraria (welche zuerst 1679 erschien) sagt er: »Ich kann das feinste Roth machen, weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet und eine sehr rare Sache ist, alſo wird es mich niemand verdenken, daß ich es für diesmal nicht gemein mache«. Zu derselben Zeit (1679) trat er in die Dienste des Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg, welcher sich für die Anfertigung des Rubinglases so sehr interessirte, daß er 1600 Dukaten zu dieser Arbeit hergab. In der That verfertigte Kunkel nun auch viel davon, und erzählt in seinem Laboratorio chymico viele Specialitäten darüber, von einzelnen dargestellten Gefäßen u. s. w. Ueber den Antheil, welchen er an der Erfindung hat, sagt er: »Es war ein Doctor Medicinae, mit Namen Cassius, der erfand die Praecipitationem Solis cum Jove, worzu vielleicht Glauber mag Anlaß gegeben haben, solches stelle ich dahin. Dieser jetzt bemeldte Doctor Cassius versuchte es ins Glaß zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glaß formiren, oder wenn es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein curioser Mann, bei den Glaß-Lampen-Blasern observiret haben, daß offt durch Malaxirung in der Flammen der Lampen eine Couleur anders wird, als sie sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen, und also die schönste Rubin-Couleur gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die Composition zu treffen und zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiß ich am besten.« Uebrigens ist die von Mehreren ausgesprochene Behauptung unrichtig, Kunkel habe nicht selbst angegeben, mit welchem Goldpräparat er das Glas färbe. Denn in dem (freilich erst nach seinem Tode publicirten, aber doch offenbar von ihm für den Druck ausgearbeiteten) Laboratorio chymico sagt er, wo er von dem Zinn handelt, dessen Auflösung in Königs-

wasser er beschreibt: »Mit dieser Solution wird das Gold so schön von Farbe praecipitiret, daß es schöner nicht sein kann, dadurch das Krystall-Glaß die schönste Rubinfarbe erlanget«. Außerdem bemerkt er noch an einer andern Stelle derselben Schrift: »Es hat mit diesem Rubinglase die Art, daß wenn das ☉« (Gold) »anfänglich darunter schmelzet, es wie ein Krystall aus dem Feuer kommt, und erst hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müsse«.

Oxyde des Goldes.

Aus viel neuerer Zeit als die bisher besprochenen Verbindungen des Goldes datirt die Kenntniß seiner Oxyde. Was in früherer Zeit als Goldkalk benannt wurde, war meist nur fein zertheiltes metallisches Gold; Bergman zuerst behauptete, der aus Goldsolution mit fixen Alkalien entstehende Niederschlag sei Gold, welches seines Phlogistons beraubt, nach der neueren Ausdrucksweise also mit Sauerstoff vereinigt, sei. Besser lehrten Proust 1806 und Oberkampf 1811 das Goldoxyd kennen (letzterer auch zuerst das Schwefelgold); Berzelius entdeckte 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür.

Platin.

Ueber kein Metall, in Beziehung auf die Zeit, wo es zuerst bekannt war, sind so gewagte Behauptungen aufgestellt worden, als über das Platin. In dem vorhergehenden Jahrhundert, bald nachdem das Platin allgemeiner bekannt geworden war, wurde behauptet, der metallische Körper, welchen die Alten als Elektrum bezeichneten (vergl. Seite 206), sei Platin gewesen; in dem jetzigen, noch vor ganz kurzer Zeit, wurde diese Hypothese vertheidigt, und zudem die Ansicht ausgesprochen, auch was bei den Griechen als Kassiteros (vergl. Seite 126) bezeichnet wurde, sei Platin gewesen. Den Römern soll, nach einer in neuerer Zeit aufgestellten Behauptung, das Platin bekannt gewesen sein, und man hat sich dabei auf Plinius gestützt, welcher bei der Besprechung des Zinns sich so ausdrückt: Certum est, (plumbum album, Zinn) in Lusitania gigni, et in Gallaecia: summa tellure arenosa et coloris nigri; pondere tantum ea deprehenditur. Interveniunt et minuti calculi, maxime torrentibus siccatis. Lavant eas arenas metallici, et quod subsidit, coquunt in fornacibus. »Invenitur et in aurariis metallis, quae aluta vocant; aqua immissa eluente calculos nigros

paulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in calathis (Waschkörben), in quibus aurum colligitur, remanent cum eo«; postea caminis separantur, conflatique in album plumbum resolvuntur *). Es kann einige Entschuldigung finden, wenn ein Historiker bei der Benutzung älterer Schriften vielleicht einmal eine falsche Folgerung aus einer Stelle zieht, weil er diese nicht in dem ganz vollständigen Zusammenhang aufgefaßt hat, aber es ist doch etwas leichtsinnig, wenn man (wie dies geschehen ist) die oben mit Anführungszeichen abgegrenzte Stelle anführt, um zu beweisen, die Alten haben das Platin gekannt; wenn man sagt, nur Platin könne der Körper sein, welchem hier gleiches specifisches Gewicht wie dem Golde zugeschrieben werde. Es ist leichtsinnig, diese Behauptung aufzustellen, weil die oberflächlichste wie die gründlichste Betrachtung zeigt, daß Plinius hier nur sagen wollte, das Zinnerz setze sich wie Gold, und wenn es mit diesem zusammen vorkomme, mit diesem, bei dem Waschen ab; unverantwortlich ist es aber, die gleich nachfolgende Aussage Plinius' (welche jene Behauptung von vornherein widerlegt): man schmelze dieses vermeintliche Platin in Oefen zu Zinn, zu übersehen oder zu verschweigen. Leichtsinnig ist es auch, eine ungefähre Angabe Plinius' über die Schwere eines Körpers für eine Dichtigkeitsbestimmung, aus der sich etwas folgern lasse, zu halten; welche Kenntnisse Plinius über das specifische Gewicht der Metalle, und des Goldes namentlich, hatte, geht genügend daraus hervor, daß er dem Blei eine größere Schwere als dem Golde zuschrieb (Nec pondere, aut facilitate materiae [vergl. Seite 205], praelatum est [aurum] ceteris metallis, quum cedat per utrumque plumbo, sagt er bei der Untersuchung, weshalb man das Gold so hoch schätze).

Platin.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

So sehr alt ist also die Bekanntschaft des Platins, nach unserem jetzigen Wissen, nicht. Aber im 16. Jahrhundert scheint man es doch schon beachtet zu haben. Julius Cäsar Scaliger (welcher 1558 starb) be-

*) Postea separantur, caminisque conflati in album plumbum resolvuntur, nach einer andern und, wie Schubarth zuerst erinnert hat, wohl richtigeren Lesart. Dieser Gelehrte hat gegen die Ansicht, den Alten sei das Platin unter der Bezeichnung als plumbum album bekannt gewesen, dieselben Gründe geltend gemacht, welche oben angeführt sind. In der Uebereinstimmung seines Urtheils mit meiner Widerlegung scheint mir eine Bestätigung der Richtigkeit derselben zu liegen, und ich lasse sie hier stehen, wie ich sie früher, unabhängig von Schubarth's Arbeit, niederschrieb.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

kämpfte in seinen Exercitationibus exotericis de subtilitate den Cardanus, und auch die von diesem über die Metalle geäußerten Ansichten: Metallum, inquis, est quod liquescere potest; et cum redit, durum manet. Hiernach wäre aber das Quecksilber kein Metall. Praeterea scito, in fundoribus qui tractus est inter Mexicum et Dariem, fodinas esse orichalci, quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit. Adhaec non omnibus metallis verbum liquescere videmus convenire. Die Unschmelzbarkeit eines metallischen Körpers, welcher aus den Bergwerken von Darien komme, stehe also dem im Wege, daß man alle Metalle als schmelzbar definiren dürfe. Bedenkt man nun, daß sich in der Nähe von Darien (in den Provinzen Antioquia und Choko in Neu-Granada, und älteren Autoritäten zufolge bei Carthagena, welches an dem Meerbusen von Darien liegt) Platin reichlich findet, so scheint es wahrscheinlich, daß der von Scaliger angeführte Körper Platin gewesen sei.

Erst zweihundert Jahre später wurde wieder auf das Platin geachtet, aber dann beschäftigten sich auch die Chemiker andauernd mit ihm. Der spanische Gelehrte Don Antonio de Ulloa, welcher an der französischen Expedition zu einer Gradmessung unter dem Aequator, womit Bouguer und Condamine 1735 beauftragt wurden, Theil nahm, erwähnt dieses Metalls, in seiner 1748 erschienenen Relacion historica del Viage a la America meridional, als eines unbearbeitbaren metallischen Steines, welcher sogar verhindere, daß man die Golderze nützen könne, wenn er sich darin in zu großer Menge finde. — Als ein eigenthümliches Metall beschrieb es zuerst Watson, in den Philosophical Transactions für 1750; er giebt an, er habe es etwa neun Jahre früher von einem Engländer Charles Wood erhalten, der einige Proben davon, die aus Carthagena nach Jamaika gekommen seien, von da nach England gebracht habe. Watson nannte das Platin ein Halbmetall. — Zunächst lieferte Scheffer eine genauere chemische Untersuchung desselben, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752; der Ueberschrift nach handelt sie »von dem weißen Gold, oder siebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt« (Platina ist das Diminutiv von Plata, der spanischen Bezeichnung für Silber; der Beinamen del Pinto wurde ihr gegeben, weil man zuerst auf ihr Vorkommen im Goldsande des Flusses Pinto achtete). Scheffer beschrieb die Unlöslichkeit des Platins in Scheidewasser und seine Löslichkeit in Königswasser, auch daß es aus dieser

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

Lösung durch Quecksilber gefällt werde; er gab an, daß es für sich in dem stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, aber mit anderen Metallen legirbar sei, und daß es mit der Beihülfe von Arsenik geschmolzen werden könne. Er erklärte den neuen Körper für ein wahres und edles Metall, und glaubte, seiner Unveränderlichkeit an der Luft wegen eigne er sich vorzüglich zu Spiegeln für Teleskope. — In den Philosophical Transactions für 1753 wurde eine Reihe von Arbeiten über das Platin von Lewis veröffentlicht, welche übrigens, den dabei gegebenen Nachrichten zufolge, erst im Jahre 1754 der Royal Society mitgetheilt wurden; seine Versuche gingen auf die Unschmelzbarkeit des Platins, sein Verhalten zu Säuren, die Präcipitation seiner Lösung durch flüchtiges Alkali (es ist angegeben, es bilde sich ein rothes Pulver, welches bei wiederholter Behandlung mit Wasser sich darin löslich zeige und einer großen Quantität desselben eine gelbe Farbe mittheile, und welches erhitzt schwärzlich werde) und durch andere Metalle, und seine Legirbarkeit mit anderen Metallen; daß Arsenik es leichtflüssiger macht, erwähnte er nicht. — In den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erschien Marggraf's Untersuchung des Platins, welche viele Versuche über das Verhalten dieses Metalls und seiner Lösung zu einer Menge von Substanzen enthält; ich halte keines der Resultate für bedeutend genug, daß es hier specieller anzuführen sei, mit Ausnahme der für die Analyse wichtig gewordenen, und von Marggraf als sonderbar hervorgehobenen Wahrnehmung, daß die Platinsolution mit den Laugensalzen im Allgemeinen einen orangegelben Niederschlag gebe, außer mit dem Mineralalkali, mit welchem vermischt die Auflösung klar bleibe. — Macquer's und Baumé's gemeinschaftliche Abhandlung über das Platin, welche die Schriften der Pariser Akademie für 1758 enthalten, brachte nichts Neues, außer daß sich dieses Metall in dem Focus eines starken Brennspiegels schmelzen lasse. Außerdem enthält diese Abhandlung eine Nachricht, welche erklärt, weshalb das Platin früher so selten war; die spanische Regierung hatte verboten, es in den Handel zu bringen (die Ursache war, daß das Gold mit verhältnißmäßig viel Platin versetzt werden kann, ohne daß sich die Farbe bemerklich ändert, was zu Verfälschungen benutzt wurde). — Cronstedt, welcher in den Schriften der schwedischen Akademie für 1764 einige Versuche über das Platin veröffentlichte, bestätigte Scheffer's Angabe, daß es durch Arsenik schmelzbar werde. — Reichhaltiger an neuen Beobachtungen war Bergman's Untersuchung über diesen Gegenstand, welche in den Schrif-

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

ten derselben Akademie für 1777 enthalten ist. Er berichtigte Marggraf's Angaben über das Verhalten der Platinlösung zu Laugensalzen dahin, daß Kali und Ammoniak schon in geringer Menge mit der (sauren) Lösung einen Niederschlag hervorbringen, während reines Natron erst in größerer Quantität zugesetzt einen Niederschlag gebe, der im siedenden Wasser unlöslich sei; doch bleibe die Flüssigkeit über dem Niederschlage immer gelb. Den Präcipitat mit Ammoniak (Platinsalmiak) oder Kali (Platinchlorid-Chlorkalium) beschrieb er als ein rothes krystallinisches Pulver, welches bei allmäliger Entstehung oktaëdrische Krystalle zeige; manchmal entstehen nach ihm auch eben solche durchsichtige Krystalle von hochgelber Farbe. Er wußte, daß Platinlösung durch Kalkwasser (im Sonnenlicht) gefällt wird. Den Niederschlag aus der Platinlösung mit Salmiak scheint er für verschieden von dem mit (wenigem) Ammoniak erhaltenen angesehen zu haben; er beschreibt den ersteren als aus dunkelrothen oktaëdrischen Krystallen bestehend, und meint, er sei ein dreifaches Salz, welches die Bestandtheile des Salmiaks nebst Platin enthalte; er führt an, dieser Niederschlag entstehe auch aus Platinsolution mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak. Er erklärte sich endlich gegen Diejenigen, welche das Platin nicht für ein eigenthümliches Metall, sondern (wie namentlich Buffon 1774) für eine natürliche Legirung von Gold und Eisen hielten. — Besonders ämsig untersuchte aber das Platin der (1787 gestorbene) Graf von Sickingen, um 1772, welcher damals als kurpfälzischer Gesandter zu Paris lebte. Er scheint die Schweißbarkeit des Platins zuerst dargethan zu haben; er stellte Platinblech und Platindraht dar. Er gab bereits an, daß das mit Silber vereinigte Platin sich in Salpetersäure mit dem ersteren auflöse (auf dieselbe Erscheinung machte auch Tillet in den Schriften der Pariser Akademie für 1779, welche aber erst 1782 publicirt wurden, aufmerksam).

Seine Versuche wurden 1778 der französischen Akademie mitgetheilt, und sollten in den Abhandlungen auswärtiger Gelehrten veröffentlicht werden; dies verzögerte sich aber, und in der Zwischenzeit publicirten andere Sickingen's Entdeckungen als ihr Eigenthum; so versicherte Crell, der mit diesem in Correspondenz stand, der Graf von Milly habe Sickingen's Methode, den Niederschlag aus Platinlösung mit Salmiak zu glühen und zu dehnbarem Platin zusammenzuhämmern, in einer angeblich eigenen Abhandlung der Gesellschaft der Wissenschaften zu Madrit vorgelegt. 1782 erschienen die Untersuchungen Sickingen's im Deutschen, unter dem Titel:

»Versuche über die Platina«. — Es sind dieses die wichtigsten Arbeiten über das Platin, welche im vorigen Jahrhundert veröffentlicht wurden. Sie waren sämmtlich mit amerikanischem Platin angestellt. Am Ural bemerkte man seit 1819 in den Goldwäschereien Körner eines weißen Metalls, dessen Natur unbekannt war; 1823 entdeckte man Platin in ihnen. — Aus den neueren Untersuchungen über das Platin ist weiter unten nur der Wirkung dieses Metalls auf Weingeistdämpfe, Wasserstoff u. a. zu erwähnen.

Bearbeitung des Platins.

Die Bearbeitung des Platins, namentlich die Kunst, Gefäße daraus zu bereiten, machte nur sehr langsame Fortschritte. Achard beschrieb 1784, daß der aus Platin und Arsenik zusammengeschmolzene Körper den Arsenik bei dem Glühen fahren läßt, und daß schmiedbares Platin zurückbleibt; er stellte damals bereits einen, wohl den ersten, Platintiegel dar. Derselben Methode bediente man sich seit 1787 zu Paris, wo Chabanneau und Jeanetty sich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Doch ergaben sich bei dieser Methode mancherlei Nachtheile; als noch weniger praktisch erwiesen sich andere Vorschläge, dehnbares Platin zu erhalten, wie z. B. B. Pelletier's (1789), das Platin durch Zusatz von Phosphor zu schmelzen und den letzteren dann zu verjagen, und des Grafen Mussin-Puschkin (1800), Platinamalgam unter starkem Druck durch Hitze zu zersetzen. Auch gehörten Platingeräthschaften noch lange bei den Chemikern zu den Seltenheiten. So konnten V. Rose d. J. und Karsten zu Berlin, als sie 1801 die Angaben von Guyton de Morveau und Desormes über die Mischung der Alkalien (vergl. Theil III, Seite 59) prüfen wollten, wegen Mangels an einem Platintiegel nicht zu sicheren Resultaten kommen. In dem Anfange dieses Jahrhunderts beschäftigte sich Wollaston mit der Darstellung reinen, schmiedebaren Platins, hielt aber sein Verfahren, aus welchem er reichliche Einkünfte zog, lange geheim. Es ist möglich, daß dieses Verfahren sich eigentlich auf die Angaben stützte, welche Knight in London schon 1800 veröffentlichte; um Platin dehnbar zu machen, schrieb dieser nämlich vor, das rohe Platin aufzulösen, mit Salmiak zu fällen, den getrockneten Niederschlag in eine konische Form von Tiegelmasse einzustampfen, ihn darin zum Glühen zu erhitzen und mittelst eines Stempels von derselben Masse zusammenzudrücken; man erhalte das Platin als eine zusammenhängende Metallmasse, die weiter bearbeitet werden könne. Eine ähnliche Methode beschrieb Barruel 1822; es sollte nach dieser das Platinpulver erst in einem Tiegel zusammengedrückt und geglüht, und dann in einer Stahl-

form stark gepreßt werden. Wollaston selbst veröffentlichte sein Verfahren erst 1828.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

H. Davy theilte der Royal Society zu London im Januar 1817 mit, daß in Gemengen aus Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft mit Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem oder Cyangas oder mit Blausäure-, Weingeist-, Aether- oder Terpenthinöldampf Platindraht (oder Blech), welcher, nicht bis zum Glühen erhitzt, hineingethan wird, erglüht, und daß das Gasgemenge dabei langsam, und in einigen Fällen selbst rasch, verbrennt; unter den anderen Metallen fand er nur an dem Palladium ähnliche Wirksamkeit. Erman in Berlin zeigte 1818, daß feiner Platindraht, um diese Erscheinung in den Gasgemengen hervorzubringen, vorher nur auf 50 bis 51° erwärmt zu werden braucht. Edmund Davy (Professor der Chemie in Dublin) entdeckte 1820, daß der Körper, welcher durch Fällen einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Salpetersäure, Abdampfen und Kochen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wird, mit Weingeist befeuchtet an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Döbereiner *) fand 1822, daß der Rückstand von der Erhitzung des Platinsalmiaks, schwach erwärmt und mit Alkohol an der Luft in Berührung gebracht, dieselbe Erscheinung zeigt, und 1823,

*) Johann Wolfgang Döbereiner wurde 1780 zu Hof geboren. Er widmete sich der Pharmacie, welche er von seinem funfzehnten Jahre an zu Münchberg erlernte und von 1799 an in Karlsruhe und Straßburg ausübte; an diesen letzteren Orten studirte er auch mit Eifer die Grundlagen und Hülfswissenschaften der Pharmacie. 1803 unternahm er ein mercantilisches Geschäft, welches er aber 1805 wieder aufgab, um sich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Für diese Wissenschaft wurde er 1810, nach Göttling's Tode, an der Universität Jena zum Professor ernannt, wo er noch wirkt. Von seinen Schriften nennen wir hier: »Elemente der pharmaceutischen Chemie« (2te Aufl. 1819); »Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie« (3te Aufl. 1826); »Grundriß der allgemeinen Chemie« (3te Aufl. 1826 und Supplement dazu 1837); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit seinem Sohn Fr. Döbereiner seit 1840); »Zur pneumatischen Chemie« (5 Bände, 1821—1825); »Zur Gährungschemie« (1822); »Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins« (1823); »Beiträge zur physikalischen Chemie« (3 Hefte, 1824—1836); »Zur Chemie des Platins« (1836). Außerdem ist er der Verfasser vieler Abhandlungen, die in wissenschaftlichen Zeitschriften, namentlich in Gehlen's und in Schweigger's Journalen, erschienen.

daß fein zertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Was die Wissenschaft und was das praktische Leben dieser Entdeckung zu danken hat, ist bekannt; mit der Anwendung dieser Entdeckung zu der so verbreiteten Zündlampe beschenkte Döbereiner die Mitwelt, während sonst oft ungleich weniger wichtige praktische Anwendung wissenschaftlicher Entdeckungen (man erinnere sich z. B. der Erfindung des jetzt fast vergessenen Kaleidoskops durch Brewster) als Privatspeculation zur Erwerbung von Reichthümern genutzt worden ist. — Die Umstände, unter welchen das Platin solche Wirksamkeit zeigt, und welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt, untersuchten besonders vollständig Thénard und Dulong, noch 1823.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

Palladium.

Ueber die, in die neuere Zeit fallende, Erkenntniß der anderen mit dem Platin vorkommenden Metalle mögen nur einige kürzere Angaben hinsichtlich der ersten Entdeckung derselben hier Platz finden. Unter ihnen wurde zuerst das Palladium bekannt. Im Jahre 1803 wurde zu London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, mit der Nachricht, ein neues Metall, Palladium, sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Chenevix *) glaubte, wegen der ungewöhnlichen Art der Ankündigung, es stecke eine Betrügerei dahinter; er brachte den ganzen Vorrath des neuen Körpers an sich, untersuchte ihn mit der vorgefaßten Meinung, er müsse eine Legirung von bekannten Metallen sein, und glaubte aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, er sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Diese Versuche und seine angebliche Methode, wie man sogenanntes Palla-

*) Richard Chenevix, ein Irländer, war während der Schreckenszeit in Paris, und wurde hier, in Gesellschaft mit einigen französischen Chemikern, in das Gefängniß geworfen. In der Unterhaltung mit diesen erwachte bei ihm Neigung zur Chemie, und nach seiner Freilassung machte er sich bald als fleißiger Analytiker bekannt. Viele Feinde zog er sich im Anfange dieses Jahrhunderts in Deutschland dadurch zu, daß er den damals herrschenden naturphilosophischen Ansichten schroff entgegentrat. In Folge des oben erzählten Vorfalles wandte er sich ganz von der Chemie ab. — Seine Untersuchungen veröffentlichte er in den Philosophical Transactions, Tilloch's Philosophical Magazin, Nicholson's Journal, den Annales de Chimie und anderen Zeitschriften. Seine Remarks upon chemical nomenclature erschienen 1802.

Palladium. dium darstellen könne, legte er der Royal Society zu London vor, wo sie Wollaston, als Secretär der Gesellschaft, vorlas; sodann wurde die Abhandlung auch in den Philosophical Transactions abgedruckt. Gleich nachher wurde ein anderes anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, worin eine bedeutende Prämie dem versprochen wurde, welcher nach Chenevix' Vorschrift oder nach irgend einer anderen Methode Einen Gran Palladium künstlich darstelle. Niemand meldete sich; auch versuchten Val. Rose d. J., Gehlen, Trommsdorff und Richter vergebens, auf dem von Chenevix vorgeschriebenen Wege einen Körper, der die für das Palladium angegebenen Eigenschaften habe, darzustellen. 1804 veröffentlichte Wollaston, daß er das Palladium entdeckt habe, und beschrieb das Verfahren, wie es aus dem Platinerz auszuziehen sei. — Der Name ist von dem durch Olbers 1802 entdeckten und als Pallas bezeichneten Planeten entlehnt.

Rhodium. Als Wollaston *) sich als Entdecker des Palladiums nannte (1804), kündigte er zugleich an, daß noch ein neues Metall in dem rohen Platinerz enthalten sei, das Rhodium. Diesen Namen wählte er dafür (nach dem griechischen Worte ῥοδόεις, rosig), weil die sauren Lösungen desselben in der Regel rosenroth sind.

Iridium und Osmium. Smithson Tennant **) entdeckte 1802 an dem Rückstande, welcher bei Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswasser bleibt, beson-

*) William Hyde Wollaston, der Sohn eines Geistlichen zu Chiselhurst, war 1766 geboren. Er studirte die Arzneikunde zu Cambridge und London, und promovirte an der ersteren Universität. Dann prakticirte er einige Jahre zu Bury St. Edmunds und später zu London. Hier meldete er sich zu einer Stelle, welche an dem St. George's Hospital erledigt war; da ihm ein anderer, seiner Ansicht nach weniger Befähigter, vorgezogen wurde, gab er die Medicin ganz auf, und beschäftigte sich nun vorzugsweise mit Physik und Chemie. 1793 wurde er zum Mitgliede der Royal Society und später zum Secretär dieser Anstalt ernannt. Er starb im Anfange des Jahres 1829, nach längerem schmerzhaften Krankenlager. — Seine Untersuchungen publicirte er vorzüglich in den Philosophical Transactions seit 1797, und in Thomson's Annals of Philosophy.

**) Smithson Tennant war der Sohn eines englischen Geistlichen, und zu Selby in Yorkshire 1761 geboren. Um Medicin zu studiren, bezog er 1781 die Universität zu Edinburg, wo er unter Black Chemie studirte, und 1782 die zu Cambridge, wo er sich hauptsächlich mit Chemie, Botanik und Mathematik beschäftigte. 1784 bereiste er Dänemark und Schweden und wurde hier mit Scheele bekannt; bald darauf bereiste er Frankreich und die Niederlande.

dere Eigenschaften, die ihn zu der Vermuthung leiteten, er enthalte ein neues Metall. Während er noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, wandte auch Descotils *) diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zu; die Resultate seiner Versuche veröffentlichte dieser 1803. Er fand, daß rohes Platinerz stark geglüht einen blauen Sublimat giebt; daß eine Auflösung von rohem Platin mit Salmiak einen um so braunrotheren Niederschlag giebt, je mehr von dem schwarzen Pulver, welches bei der ersten Einwirkung des Königswassers auf rohes Platin bleibt, in der Lösung enthalten ist. Er zeigte, daß die verschiedene Farbe solcher Niederschläge nicht auf dem Gehalt an verschiedenen Oxydationsstufen des Platins beruhe, sondern daß in ihnen verschiedene Metalle enthalten seien (das aus dem gelben Salmiakniederschlag reducirte Metall [Platin] löste sich leicht in Königswasser, das aus dem braunrothen reducirte hingegen löste sich nie vollständig in dieser Säure). Als er den braunrothen Salmiakniederschlag glühte, und Sauerstoff darüber leitete, erhielt er einen blauen Sublimat, und das im Rückstand enthaltene Metall war in Königswasser leicht lösliches Platin. Aus mehreren Versuchen der Art zog er den Schluß, die dunkel gefärbten Platinsalze enthalten ein eigenthümliches Metall, welches für sich fast unlöslich, mit Platin vereinigt aber im Königswasser löslich sei, und dessen Oxyde zum Theil flüchtig seien. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Fourcroy und Vauquelin, welche zu gleicher Zeit sich mit diesem Gegenstande beschäftigten; sie behandelten den Rückstand, welchen rohes Platin mit Königswasser digerirt läßt, mit Aetzkali in der Hitze, neutralisirten die gebildete und in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure, und erhielten eine gelbe Flüssigkeit.

Iridium und Osmium.

Von 1786 bis 1788 lebte er wieder zu Cambridge, von dem letzteren Jahre an längere Zeit zu London. 1792 kam er wieder nach Frankreich und kehrte 1793, nach einer Reise durch Italien und Deutschland, nach London zurück. 1813 wurde er Professor der Chemie an der Universität Cambridge. 1814 besuchte er das südliche Frankreich, und starb 1815 auf der Rückreise zu Boulogne, in Folge eines Sturzes mit dem Pferde. — Seine chemischen Untersuchungen wurden in den Philosophical Transactions, von 1791 an, veröffentlicht.

*) Hippolyte Victor Collet-Descotils war 1773 zu Caën geboren. Er bestimmte sich für das Bergwesen, studirte Chemie unter Vauquelin, begleitete 1798 die französische Expedition nach Aegypten, und war dort Mitglied des Institut d'Egypte. Nach seiner Zurückkunft nach Frankreich wurde er als Professor der Chemie an der Ecole des mines angestellt. Er starb 1815.

Iridium und Osmium.

Daraus stellten sie ein Metall dar, welches sich nur äußerst schwierig in Königswasser löste, und dessen Lösung durch Salmiak nicht niedergeschlagen wurde. Sie erklärten dieses Metall für neu, und glaubten, es ertheile mit Platin vereinigt dem Salmiakniederschlag des letzteren eine dunkle Färbung. Diese Resultate publicirten sie 1803; im folgenden Jahre veröffentlichten sie eine ausführlichere Untersuchung über das neue Metall, und gaben an, es sei spröde, könne zum Theil durch Hitze verflüchtigt werden, sei fast unangreifbar selbst durch Königswasser, oxydire sich aber durch Erhitzen mit Aetzkali, u. s. w. Sie sowohl, wie Descotils, glaubten es mit Einem eigenthümlichen Metall zu thun zu haben; bald darauf (noch 1804) zeigte Smithson Tennant, daß in dem Rückstande der Einwirkung des Königswassers auf rohe Platina zwei neue Metalle sich befinden, welche er als Osmium (von dem griechischen Worte ὀσμή, Geruch, wegen des eigenthümlichen Geruchs seines flüchtigen Oxyds) und Iridium (wegen der Verschiedenheit der Farbe, welche seine verschiedenen Oxyde in der Verbindung mit Salzsäure haben) bezeichnete.

Nach der Entdeckung dieser einzelnen Metalle bemühte man sich, Methoden zu entdecken, das rohe Platinerz vollständig in seine Bestandtheile zu zerlegen. Unter diesen Methoden erwarb sich früher namentlich die von Vauquelin (1813 und 1814) angegebene Geltung; die von Berzelius (1828) vorgeschriebene, mit deren Aufstellung er die genaue Untersuchung des chemischen Verhaltens der einzelnen Metalle verband, dient noch jetzt den Chemikern als Richtschnur.

Beiträge

zur

Geschichte der organischen Chemie.



Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen.

Einleitung.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organischen Verbindungen als vorzugsweise der neuesten Zeit angehörig; während längerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Beziehung auf die hierher gehörigen Substanzen zuverlässigere Beobachtungen gesammelt, während über die organischen Verbindungen nur unsichere Wahrnehmungen gemacht und schwankende Ansichten aufgestellt wurden. Oft beschäftigten sich die Chemiker hauptsächlich mit Untersuchungen über unorganische Substanzen; doch würde man sehr irren, wollte man behaupten, stets habe früher dies Verhältniß zwischen organischer und unorganischer Chemie bestanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organische Chemie der hauptsächlich bearbeitete Theil unserer Wissenschaft, und öfters schon waren Untersuchungen, die diesem Theile angehören, maßgebend für die Richtung und die Ansichten der Chemiker überhaupt.

Die chemischen Kenntnisse der Alten, wenn wir die unzusammenhängenden einzelnen Wahrnehmungen derselben so nennen wollen, waren sicher in Beziehung auf die organischen Verbindungen nicht unvollkommner als in Beziehung auf die unorganischen; im Gegentheil knüpfen sich die Beobachtungen, welche Thatsachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugsweise an Gegenstände der organischen Chemie. Die einzige Säure, welche die Alten kannten, war eine organische Säure, der Essig; eine organische Substanz, der Galläpfelsaft, war das erste Reagens, dessen man sich bediente; an einem organischen Körper, dem Terpenthin, übte man sich am frühesten in unvollkommenen Destillationsversuchen. Die erste künstliche Darstellung von Salzen geschah mittelst einer organischen Säure; der Proceß,

Einleitung. dessen genauere Untersuchung später auf einen großen Theil der organischen Chemie ein so helles Licht verbreitet hat, der Verseifungsproceß, wurde schon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organischer Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Untersuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Essig, Farbestoffe verschiedener Art; von den wichtigeren chemischen Vorgängen, welche die Bildung neuer organischer Körper bedingen, die Weingährung und die Essiggährung, die Destillation für sich (namentlich die Darstellung des Terpenthinöls), die Behandlung fetter Körper mittelst Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganischen Verbindungen einen Vorsprung vor dem der organischen. Die Verbesserung von Darstellungsmethoden, namentlich der Destillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organischer Substanzen (der Weingeist wird isolirt, mehrere ätherische Oele dargestellt, die trockne Destillation organischer Verbindungen, des Weinsteins z. B., zuerst versucht), und auch die Bereitung neuer unorganischer Körper leitet zu der Untersuchung ihres Verhaltens mit organischen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeist ist schon im 13. Jahrhundert der Gegenstand von Versuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemischen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weisen darzustellen — die Alchemisten vorzugsweise mit mineralischen Substanzen arbeiten. — Die Pharmacie, so weit sie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organische Chemie ebenso wenig als die unorganische.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten sich vorzugsweise zwei Richtungen der Chemie: die medicinische und die metallurgische. Erstere übt einen größeren Einfluß auf unsere Wissenschaft aus, indem die auf sie bezüglichen Ansichten heftiger discutirt werden, öfters wechseln, mehr Kräfte in Bewegung setzen und in weiterem Kreise die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die metallurgische Chemie kommt früher zu bestimmten Resultaten, ihre Erkenntniß schließt sich früher ab. Während in der metallurgischen Chemie der erste ausgezeichnete Repräsentant (Agricola) auch der ist, dessen Kenntnisse und Ansichten lange auch in den Einzelnheiten fast unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemischen Richtung (Paracelsus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Ansichten von einander ab, so weit diese den chemischen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgischen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweise die positiven Erfahrungen hervor, bestimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganischen Körpern zu einander. Aus der Jatrochemie gehen vorzugsweise theoretische Ansichten hervor, und die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit stützen sich hauptsächlich auf Untersuchungen von organischen Substanzen und auf die Betrachtungen des chemischen Processes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufstellung von Ansichten über die chemischen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachsen, stützt van Helmont seine Idee, daß das Wasser der eigentliche Urstoff aller Dinge sei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zusammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet sich die Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutische Chemie, welche durch die iatrochemischen Bestrebungen geschaffen wurde, macht sichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wissenschaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptsächlich an den unorganischen Substanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem sparsamer waren solche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Substanzen z. B.) in Beziehung auf die organischen Körper; das Bestreben, aus diesen die eigentlich wirksamen Bestandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu solchen Resultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man diese Bestandtheile nicht ganz isolirt, sondern in einer passenden arzneilichen Form zu erhalten suchte. Doch ging aus diesem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organischer Körper hervor; durch trockne Destillation stellte man aus der Benzoë die Benzoësäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure, aus dem Holz den Holzessig dar; das Aceton scheint man schon damals erhalten zu haben; die Versüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeist wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker isolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineralischen Substanzen machte.

Während des Zeitalters der medicinischen Chemie arbeitet also die iatrochemische Richtung vorzugsweise in der Aufstellung allgemeinerer Ansichten, und berücksichtigt hierbei hauptsächlich das Verhalten organischer Substanzen zu einander; die metallurgisch-chemische arbeitet hingegen vorzugsweise in der Constatirung einzelner Thatsachen, und beobachtet fast ausschließlich an unorganischen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogistischen

Einleitung.

Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgesteckt ist, sieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemischen Theorien ein, und es trägt dieses wesentlich dazu bei, das Interesse an der Untersuchung der organischen Körper, deren Betrachtung die Jatrochemiker zu so irrigen Resultaten geleitet hatte, zu schwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von sicheren Beobachtungen die Chemie den metallurgischen Scheidekünstlern verdankt, und dieses leitet zu der vorzugsweisen Bearbeitung der mineralischen Substanzen. Man strebt jetzt, das Verhalten der verschiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu untersuchen, aus welchen Bestandtheilen die Verbindungen zusammengesetzt sind; es ist natürlich, daß man sich hauptsächlich mit denjenigen Körpern beschäftigte, welche weniger leicht veränderlich sind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyse durch die Synthese bestätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganischen Substanzen ein Uebergewicht über das der organischen, und wo man sich mit der Untersuchung der letzteren noch beschäftigte, bediente man sich der Methoden, welche sich bei den unorganischen Verbindungen am besten bewährt hatten. Die organischen Substanzen wurden jetzt hauptsächlich ans dem pharmaceutischen, weniger aus dem wissenschaftlich chemischen Standpunkt (und dann nur nach dem Muster der Mineralkörper) untersucht. Das Studium der unorganischen Substanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau untersucht, die ganze wissenschaftliche Chemie Fortschritte machen ließ; bei dem Studium der organischen Substanzen hatte man immer noch hauptsächlich die Zubereitung pharmaceutischer Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung technischer Processe, wie z. B. bei den Untersuchungen über Farbestoffe u. a. Selten nur sind die rein wissenschaftlichen Arbeiten über solche Gegenstände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organische Chemie raschere Fortschritte zu machen; Scheele's und Bergman's Untersuchungen brechen hier die Bahn. Viele organische Säuren werden als eigenthümliche unterschieden, und ihre Eigenschaften und Verschiedenheiten genauer untersucht; man lernt natürlich vorkommende organische Säuren aus anderen Körpern durch Kunst darstellen, wie z. B. die Kleesäure; die Einwirkung von Salpetersäure auf noch andere organische Körper, die Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf einige derselben wird untersucht; ein Zweig der organischen Chemie, welcher seit den Mißgriffen der Jatrochemiker nur

sparsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle einen genaueren Bearbeiter. Einleitung.

Das Interesse, welches die organischen Verbindungen durch diese Arbeiten erhielten, ließ sie auch von den Antiphlogistikern sogleich und fortwährend untersucht werden, obgleich Lavoisier's Reform der Chemie sich zunächst an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei unorganischen Substanzen knüpfte. Lavoisier selbst suchte — nachdem er erkannt hatte, welche unzerlegbare Substanzen hauptsächlich in die Zusammensetzung organischer Verbindungen eingehen — auch zuerst die quantitative Zusammensetzung für mehrere derselben zu ermitteln; seine Resultate wandte er an zur Erklärung mehrerer der wichtigsten Veränderungen, welche einzelne organische Substanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Essiggährung. Unter den ihm zunächst stehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Vauquelin, welche der organischen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und organisch-chemische Processe (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären suchten. Die Analyse einzelner organischer Substanzen wurde bald durch Gay-Lussac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letztere der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organischen Verbindungen die stöchiometrischen Gesetze gültig sind. Gay-Lussac zeigte 1815, daß sich ein zusammengesetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher verhalten kann. Ein Muster einer vollständigeren und erschöpfenden Untersuchung in der organischen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über die Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Untersuchungsweise gezeigt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit anderen Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, den Körper selbst und seine Veränderungsproducte zu analysiren, das Quantitätsverhältniß der Veränderungsproducte zu bestimmen, und so Controlen für die Analysen und Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Einwirkung anderer Substanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Constitution man demselben beizulegen habe. Es war diese Untersuchungsweise, die Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit diesem und unter einander, durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Arbeiten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die schwierigsten Gegenstände der organischen Chemie zu bearbeiten seien; es war diese Untersuchungsweise, welche erkennen ließ, daß in organischen Verbindungen ein Theil der Elemente unter sich in einer innigeren Verbindung stehen könne, als mit

Einleitung. den anderen, und welche so die rationelle Constitution der organischen Verbindungen beurtheilen und die Existenz organischer Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organischen Chemie wird nach allen Richtungen durchforscht; den wenigen Beispielen, die man schon früher über die künstliche Erzeugung natürlich vorkommender organischer Substanzen kannte, reiht sich bald eine größere Zahl an; es mögen von diesen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darstellung der künstlichen Ameisensäure (1822), Wöhler's Bereitung des künstlichen Harnstoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organischen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verschiedener Substanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es ist in dieser Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinschaftlich mit Boullay über den Weingeist, und 1834 gemeinschaftlich mit Péligot über den Holzgeist publicirte. — Die Untersuchungsweise, welche sich bei der Erforschung der einfacher zusammengesetzten organischen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animalischen Substanzen anzuwenden versucht; Mulder's *) Forschungen, und die Unter-

*) Gerard Johannes Mulder ist 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen seiner Vaterstadt erhielt er den ersten Unterricht; durch seinen Vater, einen praktischen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Universität zu Utrecht, wo er sich neben der Medicin hauptsächlich mit dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik beschäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ sich als praktischer Arzt in Amsterdam nieder. 1826 verließ er diese Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Physik bei der batavischen Gesellschaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botanischen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine klinische Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angestellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmakologie, neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gedrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Professor der Chemie nach Amsterdam (1832) folgte Mulder nicht; Professor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von seinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832—33, 2 Thle.), und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (seit 1843; deutsche Uebersetzungen seit 1844). Selbstständig erschienen auch mehrere einzelne Vorlesungen von ihm (so 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demselben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

suchungen, welche sich hieran knüpfen, sind hier hervorzuheben, aber weiter auf die Entwickelung einzugehen, in welcher auch dieser Theil der Chemie jetzt begriffen ist, würde über die Grenzen dieser Berichterstattung hinausführen.

Einleitung.

Unsere Zeit sieht noch zu, wie sich das Gebiet der organischen Chemie immer mehr erweitert, wie die Untersuchungen in diesem Gebiete immer allgemeinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discussionen über chemische Classification u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine Chemie fundamentale sind, den Resultaten, welche bei den Forschungen über organische Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimmrecht vindicirt wird, und wie die organische Chemie eine immer größere Wichtigkeit für andere Wissenschaften erhält. Aus dem historischen Standpunkte läßt sich somit über diese Ausbreitung des Einflusses der organischen Chemie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die früheren Forschungen und Ansichten ist hier Genaueres mitzutheilen. Wir wollen hier zunächst untersuchen, nach welchen Ansichten man die organischen Substanzen von den unorganischen unterschied; wir haben die früheren Versuche durchzugehen, welche man anstellte, um die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinsichtlich der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) dieser Körper auf die Resultate gestützt wurden, die man bezüglich ihrer empirischen Constitution (der entfernteren Bestandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Eine Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen konnte in der Chemie zu jener Zeit nicht stattfinden, wo die Ausübung derselben lediglich die Darstellung des Steins der Weisen zum Zweck hatte, und wo eine Eintheilung der Scheidekunst nur auf der Unterscheidung der verschiedenen

hoogere entwikkeling), welche zum Theil durch Uebersetzung auch bei uns verbreiteter geworden sind. Mulder ist noch der Verfasser zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen; allein von 1833 bis 1836 und mit Wenckebach von 1836 bis 1838 das Natuur- en scheikundig archief; mit Miquel und Wenckebach das Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande; seit 1842 die Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemisten wird der Essig von den Mineralsäuren nicht anders unterschieden, als diese unter sich; die Darstellung des Steins der Weisen versuchte man in der Bearbeitung mineralischer, vegetabilischer und animalischer Substanzen (vergl. Theil II, Seite 224—233); man hielt also die letzteren für nicht wesentlich verschieden von den ersteren, da doch die Hervorbringung eines mineralischen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angesehen wurde. — Die systematischen Schriftsteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten sich ebenso wenig um den Unterschied der organischen Körper von den unorganischen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. s. f. Solche Operationen konnte man mit mineralischen und mit vegetabilischen oder animalischen Substanzen vornehmen; es war von diesem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgesondert von den ersteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der medicinischen Chemie ließ man die gesammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemischen Operationen und in die Lehre von der Darstellung der chemisch eigenthümlichen Substanzen; so geschah dies z. B. von Libavius in dessen Alchymia (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem ersteren Abschnitte war keine Rücksicht auf den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Substanzen zu nehmen; in dem zweiten bot sich ebenso wenig Anlaß dazu, da man die verschiedenen chemischen Präparate, ohne Rücksicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darstellung und nach ihren äußeren Eigenschaften classificirte. Unter den Extracten stehen die Quintessenz aus dem Arsenik (welche durch Bearbeitung desselben mit Kochsalz, Kolkothar, Eisenfeile u. a. dargestellt werden sollte) und die Quintessenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeist; unter den Oelen stehen die Oele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Oele aus den Metallen waren z. B. die Destillationsproducte von Salzen derselben mit organischen Säuren [Essig] oder leicht zerfließliche Präparate; oleum arsenici wurde z. B. durch starkes Erhitzen von Salpeter mit Arsenik und durch Zerfließenlassen bereitet), obgleich Libavius selbst bemerkte, den dickflüssigen metallischen Präparaten komme die Bezeichnung Oel eigentlich nicht zu.

Eine systematische Eintheilung der Chemie in mineralische, vegetabilische und animalische findet sich erst in dem Zeitalter der phlogistischen Theorie;

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

so z. B. gleich im Anfange desselben in N. Lemery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieser, die verschiedenen Substanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte versteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterscheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineralische, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose, die Manna und den Honig als vegetabilische, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animalische mixtes. Um die verschiedenen chemisch eigenthümlichen Körper und die chemisch darzustellenden Arzneien zu classificiren, beachtet er also nur den Ursprung derselben, nicht die Zusammensetzung. Seine Classification ist oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Consequenz; die Destillationsproducte des Bernsteins, als eines Minerals, stehen in der Mineralchemie, alle Zersetzungsproducte des Weinsteins, das Weinsteinöl (zerflossenes kohlensaures Kali) und der vitriolisirte Weinstein (schwefelsaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Essigsäure steht unter den vegetabilischen Substanzen, aber von den essigsauren Salzen handelt er, inconsequent, in der Mineralchemie; ebenso von den Destillationsproducten derselben. In der Thierchemie spricht er nur von der Destillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang seines Werkes ihn zu den vegetabilischen Substanzen rechnet), und von der Destillation des Wachses.

Diese Art der Unterscheidung der chemischen Verbindungen, lediglich nach ihrem Ursprunge, blieb zunächst die herrschende. Die Begründer der phlogistischen Theorie, Becher und Stahl, suchten indeß bereits für die Substanzen, welche in den verschiedenen Naturreichen entstehen, auch einen Unterschied in der Zusammensetzung nachzuweisen; so meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente seien zwar in allen Naturreichen dieselben, aber in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine verwickelte, in den mineralischen hingegen auf eine sehr einfache Art zusammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor. Daß diese beiden Elemente in den organischen Substanzen enthalten sind, wies man dadurch nach, daß sich aus ihnen bei der trocknen Destillation Wasser bildet und Kohle zurückbleibt. Was in den ersten Lehrbüchern der phlogistischen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zusammengefaßt wird, begreift

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

vorzugsweise solche Substanzen, die jetzt als organische bezeichnet werden; in Juncker's Conspectus chemiae (1730) werden als solche Substanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabilischen Oele, der Kampher, das thierische Fett, die verschiedenen Arten Kohle u. s. w. zusammengestellt. — Auch Boerhave giebt in seinen Elementis chemiae (1732) für die Substanzen, welche die Chemie zu untersuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Ursprung, ohne die mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen nach einer allgemeinen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu trennen. Die vegetabilischen Säuren findet er nur insofern von den Mineralsäuren unterschieden, als diese letzteren Metalle auflösen können, welche von den ersteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Quecksilber nämlich), und als die vegetabilischen Säuren durch den thierischen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineralischen aber nicht. Macquer unterschied in seinem Dictionnaire de chymie (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung; in allen organischen Substanzen sei das Phlogiston in der Verbindung zu Oel als näherer Bestandtheil enthalten, in den unorganischen nie. Auch die vegetabilischen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an ölartigen Bestandtheilen, und er hielt es für wahrscheinlich, daß die vegetabilischen Säuren in mineralische übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiston, was als Oel in ihnen enthalten sei, entziehen könne. Diese Unterscheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; so behauptete namentlich Bergman in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiston in ölartiger Verbindung vor.

Lavoisier unterschied zuerst die organischen Verbindungen der Zusammensetzung nach richtiger von den unorganischen. In seinem Traité élémentaire de chimie (1789) gab er als Charakter der vegetabilischen Substanzen an, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabilischen Säuren, darauf aufmerksam, daß diese drei Elemente in den vegetabilischen Körpern nicht zu denjenigen Substanzen als näheren Bestandtheilen vereinigt seien, welche man durch Einwirkung chemischer Agentien daraus darstellen könne; in den vegetabilischen Verbindungen sei weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Oel vorhanden, sondern nur die Elemente

derselben. In den animalischen Verbindungen seien außerdem noch Stickstoff und Phosphor als Elemente enthalten.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Mit der Erkenntniß der eben genannten Bestandtheile der organischen Substanzen wurde auch eine bessere Eintheilung derselben vorbereitet. Früher war diese ohne leitende Regel bald nach den chemischen, bald nach den physikalischen Eigenschaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balsame, Zucker unterschieden, ohne einem bestimmten Eintheilungsprincipe zu folgen. Lavoisier versuchte zuerst, ein solches aufzustellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyse und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieselben Bestandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoisier unterschied die organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, nach den chemischen Eigenschaften in Säuren und Oxyde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Ursprung auch verschiedene Zusammensetzung verbunden sei; vegetabilische Säuren enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, animalische auch Stickstoff. Diese Eintheilung war mangelhaft, insofern zu den animalischen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchsäure, Schleimsäure, Ameisensäure u. a.), in welchen bei genauerer Untersuchung kein Stickstoff nachzuweisen war; für mehrere vegetabilische Säuren wurde im Gegensatz hierzu behauptet, sie seien stickstoffhaltig, so von Hassenfratz für die Weinsteinsäure, von Proust für die Essigsäure. Diese Widersprüche führten allmälig dahin, für die organischen Substanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemischen Charakter anzunehmen (alle in stickstofffreie und stickstoffhaltige zu theilen, diese wieder in saure und nichtsaure u. s. w.) und erst in den Unterabtheilungen den Ursprung zu berücksichtigen.

Lavoisier's Definition der organischen Substanzen, als Verbindungen aus wenigen bestimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die seiner Vorgänger, aber sie war nicht erschöpfend; nach ihr könnte man unter die organischen Verbindungen Substanzen zählen, welche Lavoisier nicht als dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Substanzen der unorganischen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organischer Körper müsse mindestens die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so mußte er Oel und Wachs, als deren Bestandtheile er nur Kohlenstoff und Wasserstoff betrachtete, davon aus-

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

schließen; nahm er jenes nicht an, so war kein Grund vorhanden, das kohlenhaltige Wasserstoffgas oder andere solche Körper, selbst die Kohlensäure, als unorganische Verbindungen anzusehen. Mit der ersten Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der organischen Verbindungen war also auch schon die Unsicherheit vorhanden, wie sie genügend zu definiren, und von den unorganischen zu unterscheiden seien. Das Bedürfniß einer solchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hülfsmittels für die Darstellung und Erlernung der Wissenschaft, war von jener Zeit an gefühlt und man versuchte ihm zu genügen; aber so oft man eine sichere Grundlage für eine solche Unterscheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortschreiten der organischen Analyse wies man in solchen organischen Körpern drei Bestandtheile nach, in welchen Lavoisier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Oel und Wachs); es bildete sich die Ansicht aus, alle organischen Verbindungen seien mindestens ternäre, während sich alle unorganischen als binäre betrachten lassen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen der Kleesäure, durch Gay-Lussac's Untersuchung des Cyans, durch Th. v. Saussure's Analyse des Erdöls, Houtou-Labillardière's Analyse des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterscheidung, daß sich die unorganischen Verbindungen aus ihren Elementen darstellen lassen, die organischen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die spätere Unterscheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Substanzen; der Betrachtung, wie sich diese Ansichten entwickelten, müssen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente der organischen Substanzen vorausgehen lassen.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Die Veränderung organischer Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Aristoteles sahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Vorschein kommenden Wasser, dem aufsteigenden Rauch und der zurückbleibenden Asche

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigenden als Schwefel von Quecksilber, und später auch noch das unverändert Feuerbeständige als Salz, und betrachteten alle Substanzen als aus diesen drei Principien bestehend. So meint Libavius in dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (um 1600) namentlich in Beziehung auf organische Substanzen: Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales.

Andere Chemiker stimmten zwar insofern mit den früheren überein, als auch sie die Hitze für das wirksamste Agens hielten, einen organischen Körper in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen, aber sie glaubten, diese Zerlegung geschehe vollständiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Destillation organischer Substanzen lagen der Annahme von fünf Urbestandtheilen zu Grunde, für welche Le Fèvre in seinem Traité de chymie (1660), N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) und andere Chemiker jener Zeit sich erklärten. In dem Wasser, in der sauren flüchtigen Flüssigkeit, in dem brennbaren Oel, in dem auflöslichen und in dem unauflöslichen Theile des Rückstandes sahen sie die von ihnen angenommenen Elemente: das wässerige oder phlegmatische, das geistige oder mercurialische, das ölige oder schweflige, das salzige und das erdige. N. Lemery sagt ausdrücklich, diese Elemente lassen sich leicht in den vegetabilischen und in den animalischen Substanzen nachweisen, schwieriger in den mineralischen; den Alkohol, den Rosmaringeist u. a. Substanzen betrachtete er als vorzüglich aus geistigem und schwefligem Princip zusammengesetzt. An dem Guajakholze zeigte er speciell, wie es durch die trockne Destillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er sagt, man könne dieselben auf diese Weise aus allen Vegetabilien darstellen *).

Gegen diese unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufstellung anderer Ansichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche schwieriger

*) Als ein Muster einer Analyse von einer organische Materien enthaltenden Substanz aus jener Zeit kann man die Untersuchung von N. Lemery (in den Pariser Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Diese Flüssigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemische Natur zu erforschen, destillirte Lemery sie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückstand. Das war die ganze Analyse.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

zu verstehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalsatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organischen Substanzen bestehen aus Wasser, welches sich in alle andere Körper, die sich aus jenen Substanzen ziehen lassen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Wasser bilden sich alle organischen Körper, so scheint er doch auch geglaubt zu haben, in den schon gebildeten derartigen Körpern seien andere nähere Bestandtheile, vielleicht Wasser in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil seiner Vorgänger, daß die Bestandtheile durch die Einwirkung der Hitze isolirt werden, sich anschließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Asche liefert, bestehe aus diesem Gas und aus Asche, und er suchte sogar das Verhältniß dieser näheren Bestandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Die Unrichtigkeit der Ansicht, das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch Boyle, in dessen Chemista scepticus (1661), dargethan; er zeigte hauptsächlich, daß das Feuer auf diese Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeschlossener Luft wirkt, und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des mercurialischen oder schwefligen Princips Anspruch machen könnten, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmälig durch. L. Lemery machte in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1719 darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilsamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieselben Substanzen hervorbringe; in den animalischen Stoffen sei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungsmittel zu zerlegen, und erst diese gewonnenen gleichartigen Substanzen werde man mit Nutzen der chemischen Analyse (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ansicht weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuscheiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien schon

Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

durch die Bestrebungen mehrerer Jatrochemiker vorbereitet worden; Paracelsus war bereits bemüht gewesen, aus den Pflanzen die arzneilich besonders wirksamen Bestandtheile, oder die Quintessenz, auszuziehen, Tachenius hatte vielfach über die Gewinnung des wesentlichen Salzes aus Gewächsen gearbeitet. Diesen Versuchen, aus einer Pflanze einen Bestandtheil darzustellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Bestandtheile, die man in den Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in seinen Elementis Chemiae (1732) folgende Substanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbestandtheile, welche man bei der Analyse als nähere unterschied, vergrößerte sich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Vauquelin als solche den Extractivstoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das wesentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Oel, das flüchtige oder wesentliche Oel, den Kampher, das Harz, den Balsam, das Gummiharz, das elastische Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibrösen Bestandtheil und den Gerbestoff. Wie die späteren Entdeckungen die Zahl solcher Bestandtheile noch größer werden ließen, ist bekannt.

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

Wir haben indeß hier weniger die Ansichten über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconstitution der organischen Stoffe überhaupt zu untersuchen. In letzterer Beziehung finden sich ziemlich bestimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogistischen Systems; um sie kennen zu lernen, müssen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialischen, eines schwefligen und eines salzigen Elements in seiner Lehre von drei Elementarerden, der mercurialischen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

nahm diese letzteren nebst dem elementaren Wasser in den mineralischen wie in den organischen Substanzen an. In den ersteren seien diese Elemente auf eine sehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen vereinigt, meint er in seiner Physica subterranea (1669). Auch Stahl ist in dem Specimen Becherianum (1702) der Ansicht, die organischen Substanzen müssen dieselben Elemente haben wie die unorganischen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, also aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Mischung der Substanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wässerige Element und das Phlogiston vor; daß die hierher gehörigen Substanzen materiam aqueo-phlogiston enthalten, sei für sie charakteristisch. Die meisten organischen Substanzen betrachtete Stahl als aus salzigen (sauren) Theilchen, Phlogiston und Wasser bestehend, oder die beiden ersteren könnten zu Oel vereinigt und so mit Wasser verbunden sein. Demgemäß galt in dem phlogistischen System der Weingeist als aus Oel und Wasser, oder als aus Säure, Phlogiston und Wasser bestehend; das Oel als aus Phlogiston, Säure, Wasser und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser bestehend u. s. f. Bei der speciellen Geschichte der einzelnen organischen Substanzen werden wir die Ansichten der Phlogistiker über die elementare Constitution derselben noch genauer untersuchen.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Diese Ansichten wurden durch Lavoisier umgestürzt. Dieser benutzte die schon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen Kohlensäure und Wasser entstehen, und die von ihm oder zu seiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper sich mit Sauerstoff vereinigt, und daß Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht; er kam zu dem Schlusse, daß die organischen Körper Kohlenstoff und Wasserstoff als elementare Bestandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlensäure bei der Verbrennung der Kohlen kannten schon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunders und Black um die Mitte des 18. Jahrhunders (vergl. Theil III, Seite 280 und 282); Priestley zeigte 1772, daß sich diese Luftart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeist, Aether u. a. bildet.

Das Entstehen von Wasser bei der Verbrennung von Oel, Wachs,

Holz, möglichst rectificirtem Weingeist u. a. hatte van Helmont gleichfalls schon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeist sich zeigende Wasserbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben scheint, war später durch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664) bestätigt worden; E. F. Geoffroy hatte ihrer 1718 in den Pariser Memoiren und Stahl in seinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC (1731) erwähnt; Juncker hatte in seinem Conspectus Chemiae (1730) bereits angegeben, man könne diese Bildung von Wasser besonders dann wahrnehmen, wenn man den Weingeist in einer tubulirten Retorte verbrenne, so daß sich der entstehende Dunst nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in seinen Elementis chemiae (1732) über diesen Gegenstand weitläufig gehandelt (vergl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser, und er schloß, daß diese Substanzen nebst dem Phlogiston die Elementarbestandtheile der Oele seien.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Nachdem Lavoisier von 1775 an nachgewiesen hatte, daß die Kohlensäure aus Kohle und Sauerstoff bestehe, und Cavendish's Entdeckung, daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dem Ersteren 1783 bekannt geworden und von ihm bestätigt worden war, folgerte dieser noch 1783, in seiner (1784 in den Schriften der Pariser Akademie für 1781 publicirten) Arbeit über die Zerlegung des Wassers, der Weingeist müsse Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, da er bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser liefere. Zugleich gab er damals an, 16 Unzen (höchst rectificirten) Weingeistes geben bei der Verbrennung $18\frac{1}{2}$ Unzen Wasser.

Quantitative Analyse der organischen Verbindungen.

Von nun an beschäftigte sich Lavoisier eifrig mit der Zerlegung von organischen Substanzen. Diese ersten Versuche in der Elementaranalyse der organischen Verbindungen haben ein um so größeres Interesse, da sie in der nächsten Zeit nach Lavoisier fast ganz vernachlässigt wurden; ich will hier Alles zusammenstellen, was mir aus den Abhandlungen dieses Gelehrten für diesen Gegenstand Wichtigkeit zu haben scheint.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Lavoisier's Analysirmethode war fast immer folgende: Er bestimmte, wie viel Sauerstoff bei der Verbrennung einer bestimmten Quantität organischer Substanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlensäure sich

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entstehe bei der Verbrennung nur Wasser und Kohlensäure, und das Gewicht der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs zusammengenommen müsse dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers zusammengenommen gleich sein, ermittelte er, wie viel Wasser sich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlensäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs abzog. Aus den so gefundenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Dies Verfahren schlug er zuerst ein bei seiner (1784 in den Pariser Memoiren für 1781 veröffentlichten) Untersuchung über die Entstehung der Kohlensäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beisetze *). Bei 28″ Barometerstand und 10° R. wiege

1 Cubikzoll Sauerstoff 0,47317 Gran (richtiger 0,5152)
1 » Wasserstoff 0,03745 » (» 0,0329)
1 » Kohlensänre 0,6950 » (» 0,7083)
100 Theile Wasser enthalten 13,1 (richtiger 11,1) Procente Wasserstoff.

Auf diese Annahmen gestützt suchte nun Lavoisier in der angeführten Abhandlung die Zusammensetzung der Kohlensäure, die von vegetabilischer Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Quecksilber gesperrte und mit Sauerstoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapsel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und diese Körper mittelst etwas Zunder und Phosphor, die daran befestigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eisen, mit welchem man durch das Quecksilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Bestimmt wurden bei jedem Versuche die anfänglich angewandte Menge Sauerstoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapsel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlensäure, die sich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zusatz von kaustischem Alkali) und die Quantität

*) Ein Pariser Cubikzoll entspricht 19,84 Cubikcentimetern. Das von Lavoisier in diesen Arbeiten gebrauchte Gewicht ist das alte französische Markgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros), 1 Drachme = 72 Gran (grains) ist; 18,83 grains sind = 1 Gramm.

unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelnheiten von zwei Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170,59 »
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alk.:	96,66 »
Rückständiger Sauerstoff:	73,93 »
Verbrannte Kohle:	17,2 Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll =	95,75 Gran
Angewandte Kohle:		17,2 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen		112,95 Gran.

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93 Cubikzoll =	34,76 Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66 » =	67,18 »
Also erzeugtes Wasser:		11,01 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen		112,95 Gran.

Es bestehen 11,01 Gran Wasser aus
9,56 » Sauerstoff
und 1,45 » Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also: 1,45 Gran Wasserstoff
15,75 » Kohlenstoff
17,2 Gran Kohle.

Es bestehen 67,18 Gran Kohlensäure aus
15,75 » Kohlenstoff
51,43 » Sauerstoff.
(Es ist nämlich 95,75 — 34,76 — 9,56 = 51,43)

Oder es bestehen 100 Kohle aus 91,6 Kohlenstoff
8,4 Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus 23,5 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
76,5 Sauerstoff (» » 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194,797 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300 »
Volumverminderung durch kaust. Alk.:	96,438 »
Rückständiger Sauerstoff:	53,512 »
Verbranntes Wachs:	21,75 Gran.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Es vereinigten sich also 141,285 Cubikzoll Sauerstoff = 66,85 Gran
Wachs = 21,75 »

Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten sich 96,438 Cubikzoll Kohlensäure = 67,08 Gran
mithin an Wasser 21,52 »

Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Wasser bestehen aus 18,696 Sauerstoff
2,824 Wasserstoff.

21,75 Gran Wachs enthalten also 2,824 Wasserstoff
18,926 Kohlenstoff

und 18,926 Gran Kohlenstoff müssen sich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt haben.

Es bestehen also 100 Wachs aus 87,035 Kohlenstoff (richtiger ist 81 Kohlenstoff
und 12,965 Wasserstoff 14 Wasserstoff
5 Sauerstoff)

100 Kohlensäure aus 28,22 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
und 71,78 Sauerstoff (» » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoisier diesen Gegenstand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Oel und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist. Die Analysen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weise angestellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoisier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerstoffgas = 0,5 Gran setzt (richtiger ist 0,5152), und annimmt, im Wasser seien 15 Procent (richtiger ist 11,1) Wasserstoff und in der Kohlensäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenstoff enthalten.

Die erste Analyse betrifft den Weingeist; zur Zerlegung dieses Körpers eignete sich, wie Lavoisier auch richtig selbst bemerkt, die angewandte Methode am wenigsten, weil Verdampfung der Substanz dabei nicht zu vermeiden ist. Er glaubte, der Weingeist enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenstoff auf 8 Wasserstoff und 63,5 darin enthaltenes Wasser. Obgleich nicht angegeben ist, von welchem specifischen Gewichte der angewandte Weingeist war, so ließe sich doch mit Lavoisier's Angabe vergleichen, wie viel Wasserstoff und wie viel seinen Elementen nach darin vorhandenes und fertig gebildetes Wasser in 100 Theilen eines Weingeistes enthalten ist, welcher 28,5 Procent Kohlenstoff enthält. Da jedoch die Analyse ungenau sein mußte, abgesehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu gro=

ßen Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Wachses; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Wachses erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

	I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in Cubikzollen	133,10	141,29
in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in Cubikzollen	90,046	96,48
in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Wachses in Granen	21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers	25,87	25,31
	(66,55 + 21,90 − 62,58)	(70,64 + 21,75 − 67,08)
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure	17,52	18 78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser	3,88	3,80
	21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Wachses; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

	I.		II.
	21,90 Gran Wachs		21,75 Wachs
aus	3,88 Wasserstoff	aus	3,80 Wasserstoff
und	18,02 Kohlenstoff	und	17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Wachses

I.	II.
82,3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

die Schwere der Gase (alle Messungen gehen, wie schon bemerkt, auf 10° R.) und die Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers, so findet man Folgendes:

	I.	II.
Gewicht des verbrannten Wachses	21,90	21,75
Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	68,57	72,79
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	63,78	68 34
Gewicht des erzeugten Wassers	26,69	26 20
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure	17,39	18,64
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	2,97	2,91
Das Deficit als Sauerstoff berechnet	1,54	0,20
Procentische Zusammensetzung des Wachses	79,4	85,7 Kohlenstoff
	13,6	13,4 Wasserstoff
	7,0	0,9 Sauerstoff

Nach den neueren Untersuchungen sind in dem Wachse etwa 81 Procente Kohlenstoff, 14 Wasserstoff und 5 Sauerstoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoisier bei der Verbrennung des Baumöls und bei seiner Berechnung dieser Resultate:

Menge des verzehrten Sauerstoffs: 124 Cubikzoll	= 62,00	Gran
Menge der erzeugten Kohlensäure 79,5 »	= 54,25	»
Menge des verbrannten Baumöls	19,25	»
Also Menge des erzeugten Wassers	27,00	»
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . . .	15,20	»
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	4,05	»
	19,25	Gran.

Hier stimmt die Summe der nach Lavoisier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoisier schloß aus dieser Analyse, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenstoff auf 21,1 Procente Wasserstoff.

Berechnet man die von Lavoisier bei dem Versuch unmittelbar erhaltenen Resultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen, so findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	63,88	Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls	19,25	»
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	56,31	»
Also Gewicht des erzeugten Wassers . . .	26,78	»
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure .	15,36	»
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	2,97	»
Das Deficit, als Sauerstoff berechnet . . .	0,92	»
Die procentische Zusammensetzung des Baumöls	79,8 Kohlenstoff (77,2)	
	15,4 Wasserstoff (13,4)	
	4,8 Sauerstoff (9,4).	

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die, welche Gay-Lussac und Thénard 1809 für die Zusammensetzung des Baumöls fanden.

Lavoisier's Analysen waren also in ihren unmittelbaren Ergebnissen so genau, daß man sie den Versuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denselben Gegenstand arbeitenden Chemiker mindestens an die Seite stellen kann. Die Berechnung dieser Ergebnisse gab ein approximativ richtiges Resultat nur für den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz, ein ganz irriges gab sie für den Wasserstoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Wasserstoffgehalt des Wassers zu hoch ausfallen mußte. Lavoisier fand also nach seiner Berechnungsweise zu viel Wasserstoff, und in Folge dessen zu wenig Sauerstoff; daß der letztere in dem Wachse und dem Baumöl enthalten sei, entging ihm sogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoisier die vegetabilischen Substanzen als aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, und die Erkenntniß dieser Zusammensetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie für 1786 die Entstehung der Producte bei der trocknen Destillation organischer Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberschrift nach von der Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und animalische Substanzen. Lavoisier verfolgt hier dasselbe Ziel, welches sich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgesetzt hatte: zu beweisen, daß die Körper, welche bei der trocknen Destillation der organischen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Bestandtheile schon gebildet in diesen Verbindungen vorhanden seien. Ein organischer Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sei und noch etwas schon gebildetes Wasser enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlensäure und brennbares Gas, indem das Wasser zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinige, und der so frei werdende Wasserstoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Oel entstehe, indem sich Wasserstoff mit mehr Kohlenstoff verbinde. So entwickelte Lavoisier den später stets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen sich bildenden Producte nicht die näheren Bestandtheile von jenen sind, sondern nur aus denselben, aber in verschiedenen Proportionen zu verschiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene bestehen.

In welcher Weise Lavoisier solche Substanzen analysirte, die weniger brennbar als die oben genannten sind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

versucht haben, denn in seinem Traité elementaire de chimie (1789) giebt er die Resultate von einer Analyse des Zuckers. Diese sind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigesetzten richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker sollen nach Lavoisier bestehen aus

28 Kohlenstoff (42,1)
8 Wasserstoff (6,4)
64 Sauerstoff (51,5)

In dieser Schrift nennt er auch bereits den Stickstoff als einen elementaren Bestandtheil der animalischen Substanzen, ebenso den Phosphor.

Lavoisier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyse der organischen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analysirmethode, welche im Wesentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, sondern sein Scharfsinn ließ ihn bereits Vieles beachten und versuchen, dessen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyse sicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es sei, die Menge des bei der Analyse sich bildenden Wassers direct zu bestimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure den Kohlenstoffgehalt der ersteren zu ermitteln. Bei der Berichterstattung über die verschiedenen Analysirmethoden, wo diese Verbesserungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie schon Lavoisier auf sie hingewiesen hatte.

Nach Lavoisier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher sich so wie jener mit diesem Gegenstande beschäftigt hätte. In Deutschland war zu jener Zeit das Lavoisier'sche System überhaupt noch lebhaft bestritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Versuche gestützten Ansichten dieses Gelehrten über die Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen für unwahrscheinlicher, als die unbestimmte Behauptung Westrumb's (1789), die Resultate der völligen Zerlegung der vegetabilischen Säuren seien Phosphorsäure und Luftsäure (Kohlensäure). Die wenigen Anhänger Lavoisier's in Deutschland waren beschäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Systems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles desselben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man sich wenig mehr um die Elementaranalyse; man führte die von Lavoisier gewonnenen Resultate an, ohne sich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vervielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in seinem Système des connaissances chimiques (1802) an,

nach Versuchen von ihm und Vauquelin bestehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 65,38 Sauerstoff; 100 Kleesäure aus 13 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 77 Sauerstoff. Beide Analysen sind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte schon Berthollet in seiner Statique chimique (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker sei mehr Kohlenstoff enthalten, als Lavoisier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für sicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erst wieder einige Chemiker an, sich mit der Elementaranalyse organischer Verbindungen zu beschäftigen. Das Verfahren, was sie einschlugen, bestand im Allgemeinen darin, die Substanzen in Dampfgestalt mit Sauerstoffgas zu mischen und das Gemenge wie eine Gasmischung zu analysiren, oder darin, die Substanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gase zu verwandeln und diese zu analysiren. Th. v. Saussure legte 1807 der Pariser Akademie seine Versuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoisier schon versuchte, Weingeist in Sauerstoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine bestimmte Quantität Sauerstoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeistdampf beigemengt war, mit einem bekannten Volum Wasserstoff detoniren zu lassen; er bestimmte, wie viel Kohlensäure sich bildet, und wie viel Sauerstoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig ist (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugesetzten Wasserstoffs nöthigen Sauerstoffs von der ganzen Menge Sauerstoff, die bei der Detonation sich zu Kohlensäure und Wasser verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr streichen ließ, wo sich Wasser, ein brennbares Gas, Kohlenstoff und sehr wenig Oel bildeten, deren Quantitäten bestimmt wurden. Der Kohlenstoff des gebildeten Oeles wurde durch Schätzung bestimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weise analysirt. — Die nach 1) erhaltenen Resultate erklärte Saussure selbst für ungenau; die nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigsten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickstoff enthalten sei, und behauptete auch, es seien darin unorganische Körper (Kalk und Kali) vorhanden. — Den Aether analysirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil sich vieles Oel von unbekannter Zusammensetzung bilde. — Seine Resultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeschlossenen) richtigen Zahlen:

Th. v. Saussure's Analysen (1807).

		nach 1.	nach 2.	nach 3.	
für den Alkohol	Kohlenstoff	36,9	42,8	43,65	(52,2)
	Wasserstoff	15,8	15,8	14,94	(13,0)
	Sauerstoff	47,3	41,4	37,85	(34,8)
	Stickstoff			3,52	
	Asche			0,04	
für den Aether	Kohlenstoff		58,2		(64,9)
	Wasserstoff		22,1		(13,5)
	Sauerstoff		19,7		(21,6)

In solcher Weise mittelst des Eudiometers wurden zu jener Zeit noch mehrere Analysen ausgeführt; so z. B. 1807 von Thénard über verschiedene Aetherarten. Berthollet suchte 1810 die quantitative Zusammensetzung vegetabilischer Substanzen dadurch genau zu ermitteln, daß er sie möglichst getrocknet der Destillation unterwarf und die Zersetzungsproducte durch eine glühende Porzellanröhre streichen ließ, um sie ganz in Kohle und Gase zu verwandeln, welche letzteren er dann eudiometrisch analysirte; er gab damals die Zusammensetzung des Zuckers und der (an Kalk gebundenen) Oxalsäure, und gelangte zu ziemlich annähernd richtigen Resultaten. Wichtiger indeß, als die specielle Aufzählung aller dieser Vorarbeiten für die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Substanzen, ist die Angabe der Analysirmethode von Gay-Lussac und Thénard, durch welche jene Erkenntniß ungleich bedeutendere Fortschritte machte.

Berthollet's Analysen (1810).

Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810).

Gay-Lussac und Thénard führten zuerst die Idee aus, die zu analysirende organische Substanz mit einem Körper zu erhitzen, welcher Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und ihn bei dem Erhitzen abgiebt, so daß dadurch der Kohlenstoff und der Wasserstoff der zu analysirenden Substanz oxydirt werden. Sie wandten dazu chlorsaures Kali an, von welchem sie ein bestimmtes Gewicht mit einer gewissen Menge der zu untersuchenden Substanz mischten, und in die Form von kleinen Kugeln brachten. Diese Mischung verbrannten sie in einer aufrecht stehenden, unten glühenden Röhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Hahn verschlossen war, der nicht durchbohrt, sondern nur mit einer Grube versehen war; so konnten sie mittelst dieses Hahns ein Kügelchen nach dem anderen in die Röhre bringen und verbrennen lassen, ohne daß die atmosphärische Luft sich mit den Verbrennungsproducten mengen konnte. An die Verbrennungsröhre war seitwärts eine dünnere Röhre angebracht, durch welche die entweichenden Gase unter Glocken, die mit Quecksilber gefüllt waren, geleitet wurden. Nachdem

Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810).

in dem Apparat einige Kugeln der Mischung aus chlorsaurem Kali und organischer Substanz verbrannt worden waren, um die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Mischung verbrannt, und das hier sich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Mischung war bekannt, wie viel chlorsaures Kali und wie viel organische Substanz darin enthalten waren, also auch, wie viel Sauerstoffgas das erstere für sich bei der Zersetzung hätte geben müssen; es wurde bestimmt, wie viel Sauerstoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und so ermittelt, wie viel Sauerstoff sich bei der Verbrennung mit der organischen Substanz verbunden hatte; es wurde untersucht, wie viel Kohlensäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derselben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerstoffs und der angewandten organischen Substanz abgezogen, gab an, wie viel Wasser sich gebildet hatte. Daraus, wie viel Wasser und wie viel Kohlensäure eine gewisse Menge der organischen Substanz bei der Verbrennung gab, ließ sich ihr Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt berechnen. War die Substanz stickstoffhaltig, so wurde sie mit möglichst wenig chlorsaurem Kali verbrannt, um die Oxydation des Stickstoffs zu vermeiden, und es wurde gesucht, wie viel Stickstoff in dem sich entwickelnden Gas enthalten war.

Die Resultate, welche Gay-Lussac und Thénard auf diese Weise erhalten hatten, legten sie im Anfang des Jahres 1810 der Pariser Akademie vor. Sie hatten 15 stickstofffreie Körper (Rohrzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl, Milchzucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimsäure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Essigsäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 stickstoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Casein und Gelatine) untersucht. Viele von diesen Analysen sind sehr genau; einige wurden mit Substanzen angestellt, welche noch Wasser enthielten (so die der Kleesäure mit kleesaurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Wasser enthielt).

Berzelius' Analysen (1814).

Einen weiteren bedeutenden Fortschritt machte die Elementaranalyse organischer Verbindungen durch Berzelius' Arbeiten. Während man bisher immer auf den Wasserstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz aus dem Gewichte des nur indirect bestimmten, bei dem Verbrennen sich bildenden Wassers geschlossen, und die erzeugte Kohlensäure immer nur dem Volum nach bestimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Wasser und die Kohlen-

Berzelius' Analysen (1814).

säure, direct dem Gewichte nach bestimmen könne. Schon Lavoisier hatte in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit Weingeist, Oel und anderen Körpern (1787) darauf aufmerksam gemacht, von welchem Vortheil es sein müsse, wenn man das bei der Verbrennung entstehende Wasser geradezu wägen könne, statt es durch den Verlust zu bestimmen; aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt. Berzelius' Analysirmethode bestand damals darin, die zu analysirende Substanz mit einer Mischung aus chlorsaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entstehende Wasser für sich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das sich entwickelnde Gas unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke zu sammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlensäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieses Gefäßes und der zur Auffammlung des Wassers bestimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser sich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff in der analysirten Substanz enthalten waren. Auf diese Weise analysirte er damals 14 stickstofffreie Substanzen (Citronensäure, Weinsteinsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gallussäure, Schleimsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Tannin, Rohrzucker, Milchzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl).

Th. v. Saussure's Analysen (1814).

Gay-Lussac's und Thénard's Methode sowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete sich nicht zur Analyse von flüchtigen Körpern; für diese wandte man immer noch die früher versuchten an. Th. von Saussure legte der Pariser Akademie 1814 neue Versuche über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers vor; den ersteren hatte er jetzt nur durch Zersetzung in glühenden Röhren und Untersuchung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte analysirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerstoffgas. Er fand so die Zusammensetzung von

	Alkohol.		Aether.	
Kohlenstoff	52,0	(52,2)	68,0	(64,9)
Wasserstoff	13,7	(13,0)	14,4	(13,5)
Sauerstoff	34,3	(34,8)	17,6	(21,6)

welche Zahlen den beigesetzten richtigen schon sehr nahe kommen.

Auch Gay-Lussac zerlegte 1815 die Blausäure, indem er den Dampf derselben mit Sauerstoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch schon zur

Analyse jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieses Körpers an die Stelle des chlorsauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyse ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.

Schon Lavoisier hatte organische Substanzen mit solchen Metalloxyden, die ihren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zusammensetzung jener Substanzen zu ermitteln. In seiner Abhandlung über die Entstehung der Kohlensäure (1784) beschrieb er, wie er Kohlenpulver mit Quecksilberoxyd oder mit Mennige gemischt erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerstoffs die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige bestimmte er das Gewicht derselben und das der zugesetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure; er konnte so darauf schließen, wie viel Wasser sich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff die analysirte Kohle enthalte. Lavoisier hatte so die noch jetzt hauptsächlich befolgte Methode, organische Substanzen zu analysiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächst nach ihm sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemiker gingen auf diesem Wege weiter fort. Gay-Lussac und Thénard sagten 1810 bei der Darlegung ihres analytischen Verfahrens, daß die vollständige Verbrennung organischer Substanzen auf zwei Arten zu erreichen sei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, oder mit chlorsaurem Kali; durch wenige Versuche seien sie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere sei. Berzelius hatte 1811 versucht, die Salze organischer Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zersetzungsproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwasser aufzufangen; die Resultate einiger solcher Analysen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorsauren Kali's dem des Bleisuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen. Gay-Lussac wandte es 1815 an, um die Blausäure und das Cyan zu analysiren. Die Blausäure zerlegte er, indem er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entstehende Gas das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure ermittelte. Noch mehr näherte sich dem heutigen Verfahren seine Analyse des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanquecksilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.

lisches Kupfer, um eine etwa gebildete Oxydationsstufe des Stickstoffs wieder zu zersetzen; er erhitzte erst das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanquecksilber; für das sich entwickelnde Gas bestimmte er das Verhältniß des Kohlensäure= zum Stickstoffgehalt. Auf ähnliche Weise suchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff in der Harnsäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigstens schon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabilischer und animalischer Substanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyse der organischen Verbindungen angewandt; seine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch solcher Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten, zeigte hauptsächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Saussure's Versuch, auch die schwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerstoffgas zu analysiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beschreibung der verschiedenen Apparate und Verfahrungsweisen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organischen Analyse den möglichsten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeschlagen und versucht wurden. Hier sollte nur gezeigt werden, wie die organische Analyse begründet wurde, und welcher Art die ersten Bestrebungen waren, die den späteren Analysirmethoden als Vorarbeiten dienten.

Benutzung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organische Analyse gab die Beweisführung, daß auch die organischen Verbindungen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organische Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte schon Richter (vergl. Theil II, Seite 359—366) bewiesen, daß die organischen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieselben Gesetze befolgen, wie die unorganischen, und auch für mehrere der ersteren das Aequivalentgewicht zu bestimmen gesucht, und auch Dalton hatte schon in seinem New System of Chemical Philosophy (1808) angenommen, die organischen Verbindungen seien nach einfachen Multiplen der Atomgewichte der Bestandtheile zusammengesetzt, aber von keiner einzigen solchen Verbindung war die atomistische Zusammensetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organischen Verbindungen wirklich nach stöchiometrischen Gesetzen

zusammengesetzt sind, daß in den neutralen Salzen der organischen Säuren der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist u. s. f. Er zuerst zeigte die Wichtigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes jeder organischen Verbindung; er zuerst ermittelte die atomistische Zusammensetzung von vielen derselben.

Anwendung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse.

Bald darauf wurde auch das specifische Gewicht des Dampfes als Controle für die Analyse organischer Verbindungen in Anwendung gebracht. So bestätigte Gay-Lussac 1815 seine Zerlegung der Blausäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Versuch erhaltene Dampfdichtigkeit stimme mit der aus dem specifischen Gewichte der Elemente und den Gesetzen für die Verbindungsverhältnisse der Gase berechneten überein. Th. von Saussure hatte 1814 geglaubt, von seinen Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) sei die letztere die richtigere, die erstere könne sich auf Alkohol beziehen, der noch Wasser enthalte. Gay-Lussac zeigte 1815, daß gerade die Analyse für Alkohol sehr genau sei, weil sie auf Volum berechnet nachweise, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Wasserdampf vereinigt seien, und weil die Summe der specifischen Gewichte dieser Bestandtheile genau das specifische Gewicht des Alkoholdampfes gebe; gestützt auf seine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum desselben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Wasserdampf enthalte, und er berichtigte so Saussure's Analyse.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Vor der Begründung der phlogistischen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterschied zwischen den entfernteren und den näheren Bestandtheilen der einfacheren organischen Verbindungen. Was man durch chemische Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre constituirenden und zugleich auch für ihre letzten Bestandtheile. Wir sahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als solche Bestandtheile der organischen Körper ein wässeriges, ein geistiges, ein öliges, ein salziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Diese Elemente, deren Annahme zunächst einen Ausdruck für die Producte der trocknen Destillation abgeben sollte, glaubte man aber auch durch andere chemische Mittel aus organischen Substanzen darstellen zu können; so glaubte Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeist enthaltene

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

ölige Element könne man von dem damit verbundenen geistigen durch die Einwirkung der Schwefelsäure trennen (vergl. unten die Geschichte des Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organischen Verbindungen als letzte Bestandtheile das salzige (saure), das wässerige und das brennbare Element enthalten, zeigte sich zugleich auch eine Spaltung in den Ansichten der Chemiker, welche sich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente seien, unter sich zu näheren Bestandtheilen vereinigt, in den organischen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Existenz von solchen näheren Bestandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeist (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufstellung von Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen vorzugsweise abgab) wurden diese entgegengesetzten Behauptungen schon um 1730 geltend zu machen gesucht (vergl. unten die Ansichten über die Constitution des Weingeistes und die Entstehung des Aethers). Stahl schien sich der ersteren Meinung anzuschließen, insofern er z. B. als nähere Bestandtheile des Weingeistes ein subtiles Oel, also einen zusammengesetzten Körper, nebst Säure und Wasser annahm. Ebenso meinte Fr Hoffmann, der Weingeist bestehe aus Oel und Wasser, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelsäure lasse das erstere als Aether frei werden. In ähnlicher Weise glaubte er von den Harzen, Säure und ätherisches Oel, also ein zusammengesetzter Körper, seien ihre näheren Bestandtheile, weil ätherische Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Substanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiston und Wasser als die Bestandtheile des Weingeistes, ohne anzunehmen, zwei von diesen Elementen seien unter sich zu einer Substanz verbunden, die als näherer Bestandtheil in dem Weingeist enthalten sei. Von den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie gaben mehrere dieser Betrachtungsweise den Vorzug, und nahmen also an, in den einfacheren organischen Verbindungen seien keine näheren Bestandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten sich für die entgegengesetzte Ansicht, indem sie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpetersäure in eine besondere Säure verwandelt werden, als aus dieser Säure und Phlogiston zusammengesetzt betrachteten, und glaubten, die Salpetersäure wirke in der Art ein, daß sie das Phlogiston anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit setze (vergl. Kleesäure, Schleimsäure u. a.); Bergman hielt, an Fr. Hoffmann's Ansicht über die Harze erinnernd, die Bernstein-

säure und einen ölartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Bestandtheile des Bernsteins.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Was eigentlich Lavoisier's Ansicht über die rationelle Constitution der vegetabilischen Verbindungen war, deren entfernteste Bestandtheile er zuerst richtig ermittelte, ist mir nicht ganz klar. In seinem Traité élémentaire de chimie (1789) sagt er von den vegetabilischen Säuren, daß für sie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, die sie enthalten, im Gleichgewichte sei; es sei in ihnen weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Oel (Kohlenwasserstoff) enthalten; wenn man sie aber etwas über 80° R. erhitze, so vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff, um Wasser zu bilden. Hiernach würde Lavoisier in den vegetabilischen Säuren keine näheren Bestandtheile annehmen, und nicht einmal das Wasser, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexistirend betrachten. Wenn Lavoisier hier für die organischen Säuren rationelle Benennungen vorschlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die quantitative Zusammensetzung dieser Körper genauer ermittelt sein würde, wenn er Benennungen vorschlug, wie acide hydro-carboneux, acide hydro-carbonique, acide hydro-carbonique oxygéné, acide carbonehydreux, acide carbone-hydrique und acide carbone-hydrique oxygéné, — so sollten diese Benennungen nur die quantitative Zusammensetzung der Säuren im Vergleich zu der des Wassers und der Kohlensäure ausdrücken, nicht aber hypothetische nähere Bestandtheile andeuten. Wo er von der Zerlegung der organischen Substanzen durch das Feuer spricht, sagt er noch einmal ganz bestimmt, in den vegetabilischen Verbindungen sei der Wasserstoff weder mit Kohlenstoff noch mit Sauerstoff verbunden, noch umgekehrt, sondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererseits legte Lavoisier so viel Gewicht auf den Sauerstoffgehalt der Körper, daß er sich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabilischen Verbindungen aus einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten, den Sauerstoff einerseits als mit einem Kohlenwasserstoff andererseits verbunden hinzustellen, die vegetabilischen Säuren so den unorganischen zu vergleichen und die ersteren als die Sauerstoffverbindungen eines zusammengesetzten Radicals, als binäre Verbindungen, anzusehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterschied zwischen essichter Säure und Essigsäure (acide aceteux und acide acetique; vergl. unten bei der speciellen Geschichte dieser Säure) machen zu müssen, und in Beziehung hierauf meint Lavoisier in seinem Traité, daß,

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

wenn diese Unterscheidung Grund habe, die Essigsäure eine Verbindung von Sauerstoff im Maximum, die essichte Säure eine Verbindung von weniger Sauerstoff mit der hydro-carbonisirten Basis sei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er spricht häufig von der Basis der organischen Säuren, er hebt hervor, daß die Basen der animalischen Säuren zusammengesetzter seien, als die der vegetabilischen, sofern fast alle ersteren Stickstoff, Phosphor, Kohlen- und Wasserstoff zur Basis haben. Hier werden offenbar die organischen Säuren mit den unorganischen in Parallele gestellt, auch die ersteren werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemischen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoisier, Fourcroy und Berthollet gemeinsamen Theil haben, sind die organischen Säuren bestimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerstoff wird als der eine nähere Bestandtheil, die anderen Elemente als zusammen den anderen näheren Bestandtheil (das Radical der Säure, wie man schon damals sich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde selbst angenommen, ein Radical könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden; man nannte das Radical der Weinsteinsäure radical tartarique, mit dem Bemerken, die Weinsteinsäure sei eine Verbindung von nur wenig Sauerstoff mit diesem Radical, sie sei nicht acide tartarique, sondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird gesagt, man habe für die vegetabilischen Säuren den Sauerstoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und sich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch isolirt darstellen werde; diese hypothetischen Verbindungen seien die Radicale der organischen Säuren.

Die Nachfolger Lavoisier's schlossen sich meist der letzteren Auffassungsweise an. Fourcroy betrachtet zwar in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabilischen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieser Säuren unter sich spricht, hält er es für wahrscheinlich, mehrere derselben könnten wohl verschiedenene Oxydationsstufen einer und derselben zusammengesetzten Basis sein. Girtanner wiederholt zwar in seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« (1795) Lavoisier's Ausspruch, die vegetabilischen Säuren enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

zwar nicht etwa zu Wasser, Oel und Kohlensäure, sondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber seine ganze Behandlung des Gegenstandes entspricht der entgegengesetzten Ansicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zusammengesetzter Grundlage, ähnlich wie später die unorganischen Säuren von den organischen als Säuren mit einfachem Radical von solchen mit zusammengesetztem Radical unterschieden wurden. (Zu den Säuren mit zusammengesetzter Grundlage rechnete Girtanner provisorisch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxsäure und die Flußspathsäure.) Nach ihm sind die Säuren mit zusammengesetzter Grundlage verschieden je nach der Zusammensetzung der Grundlage (nach dem Verhältniß des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in den organischen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerstoff. Er nimmt sogar an, es gebe Säuren mit sauerstoffhaltiger (also aus drei Elementen bestehender) Grundlage; Oxalsäure erhalte man am reinsten durch die Oxydation des Zuckers, »welcher die wahre Grundlage jener Säure zu sein scheine«. In diesen Behauptungen liegt viel, was neueren Ansichten ganz entspricht, denn in der That verstand man damals unter Grundlage das, was später allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz bestimmt sprach sich Berthollet in seiner Statique chimique (1803) dahin aus, es seien die organischen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, sondern als Verbindungen des Sauerstoffs einerseits mit einer zusammengesetzten Substanz andererseits, welche letztere nach dem Verhältniß der constituirenden Elemente und nach der Condensation derselben verschieden sein könne; er sagt allgemein, diese zusammengesetzte Substanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und wich darin von seinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben scheinen, daß in den vegetabilischen Säuren aller Sauerstoff den einen, und nur Kohlenstoff und Wasserstoff den anderen näheren Bestandtheil bilden. Von der Bernsteinsäure und der Benzoësäure vermuthete Berthollet, daß sie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Oel zur Basis haben.

In mehreren Lehrbüchern aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganischen als Säuren mit einfacher, die organischen als Säuren mit zusammengesetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organischen Verbindungen wurden seltener Betrachtungen

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

über die rationelle Constitution angestellt. Doch scheint auch schon Lavoisier sich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die sauerstoffhaltigen seien als binäre Verbindungen, als Oxyde eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten. Die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, welche nicht sauer sind, werden von ihm als Oxyde bezeichnet; in seinem Traité de chimie sagt er von dem Zucker, er sei ein wahres Oxyd mit zwei Grundlagen. Ziemlich bestimmt drückt sich Girtanner aus, welcher die antiphlogistischen Ansichten in Deutschland hauptsächlich verbreitete; in der angeführten Schrift sagt er, vegetabilische Oxyde mit zwei Grundlagen seien der Zucker, die verschiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen seien der Kohlenstoff und der Wasserstoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerstoff in ein Oxyd verwandelt seien. Hier ist das Hinneigen zu der Ansicht nicht zu verkennen, in diesen Körpern sei der Kohlenwasserstoff der eine, der Sauerstoff der andere nähere Bestandtheil.

Sofern die Aufstellung von Ansichten über die rationelle Constitution hauptsächlich deshalb versucht wurde, um gewisse Analogien in den Eigenschaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Constitution zu erklären, ist hier auch der Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's zu erwähnen, welche diese Chemiker 1810 auf ihre Resultate über die quantitative Zusammensetzung mehrerer organischer Verbindungen stützten; wenngleich diese Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind, sondern die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Mischungsverhältniß der Elemente zum Gegenstande hatten. Gay-Lussac und Thénard schlossen aus ihren Versuchen: jede vegetabilische Substanz, die mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, sei eine Säure; jede solche Substanz, welche mehr Wasserstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, sei harziger, oder öliger, oder alkoholischer Natur; jede solche Substanz, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten, sei weder saurer noch harziger Natur, sondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. Wolle man annehmen, — was für wahr zu halten sie indeß weit entfernt seien — Wasserstoff und Sauerstoff seien in den vegetabilischen Substanzen zu Wasser als näherem Bestandtheil vereinigt, so könne man die Pflanzensäuren als aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, die

Harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenstoff, Wasser und Wasserstoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. als nur aus Kohlenstoff und Wasser bestehend ansehen.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Bald nach dieser Zeit wandten sich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu untersuchen. Dieses Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organischen Verbindungen ähnlich wie die unorganischen, als binäre, zu betrachten. In der Verschiedenheit der organischen und der unorganischen Substanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu sehen, daß den organischen Verbindungen eine solche binäre Zusammensetzung nicht zukomme. Die Ansicht bildete sich aus, alle organischen Verbindungen seien wenigstens ternäre, und die Elemente seien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne sich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organischen Substanz, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, seien alle Elemente — der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff wie mit dem Wasserstoff, der Sauerstoff mit dem Wasserstoff wie mit dem Kohlenstoff, der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff wie mit dem Sauerstoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius sprach diese Ansicht 1814 aus, und Viele folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen bestimmten Unterschied und eine feste Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu sein schien. Doch stimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Lussac betrachtete 1815 als die näheren Bestandtheile des Alkohols und des Aethers ölbildendes Gas und Wasser; Döbereiner 1816 als die näheren Bestandtheile der Kleesäure (die stets für eine organische Verbindung gehalten wurde, ungeachtet seit 1815 erwiesen war, daß die in den wasserfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht) Kohlenoxyd und Kohlensäure, und der Letztere dehnte diese Betrachtungsweise, die organischen Substanzen als aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen (Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) und Wasser zusammengesetzt anzusehen, auch auf andere Körper, Weingeist, Zucker, Ameisensäure u. a., aus.

Von größerem Einflusse dafür, daß die organischen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angesehen wurden, waren Gay-Lussac's Untersuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerst nachgewiesen, daß sich ein zusammengesetzter Körper gerade so verhalten kann, wie ein einfacher; die Existenz eines zusammengesetzten Radicals wurde außer Zweifel gesetzt.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Doch wurde diese Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Constitution anderer organischer Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und seine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blausäure und ihre Salze immer als organische Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organischen in die unorganische Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Existenz eines anderen zusammengesetzten Radicals aus Gründen der Analogie geschlossen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniaksalze eine ganz ähnliche Constitution wie für die Salze von Kali u. s. w. annehmen kann, sobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (Ammoniak und Wasserstoff) sich wie ein Metall verhalte.

Berzelius selbst ging von seiner früheren Ansicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemische Theorie die beste Erklärung für die chemischen Thatsachen biete, mit der Anwendung dieser Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemischen Thatsachen, mußte er auch die Constitution der organischen Verbindungen anders auffassen, als dies 1814 geschehen war. Schon in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen« (1819) sprach er von den organischen Säuren als von Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale. Von nun an suchte er die Ansicht geltend zu machen, daß die einfacheren organischen Verbindungen (die organischen Atome erster Ordnung) Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen; die einfacheren organischen Verbindungen seien anzusehen als elektrochemisch theilbar in einen elektropositiven und in einen elektronegativen Bestandtheil, und wenn Sauerstoff darin enthalten sei, so bilde dieser wohl ganz den einen näheren Bestandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Bestandtheil vereinigt seien. Dieser Ansicht blieb Berzelius lange treu; sie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Oxyde zweier verschiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden also wieder die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen ähnlich wie sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, wie Oxyde, betrachtet. Das Streben, für organische Substanzen die rationelle Constitution dadurch ausfindig zu machen, daß man sie mit analogen unorganischen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organischen Chemie systematischer und verständlicher dargelegt werden konnte. Es ge-

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

schah dies durch die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche sich wie einfache unorganische Substanzen verhalten, also durch die Parallelisirung zusammengesetzter organischer Körper mit einfachen unorganischen; vorbereitet wurde dieses durch die Parallelisirung zusammengesetzter organischer Körper mit zusammengesetzten unorganischen.

Das letztere geschah namentlich in Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten. Diese Körper waren schon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwischen ihnen und den Salzen eines bestimmten Alkali's zogen jedoch zuerst Dumas und Boullay d. J. 1828. Diese Chemiker nahmen die von Gay-Lussac schon 1815 geäußerte Ansicht wieder auf, Alkohol und Aether seien Verbindungen von ölbildendem Gas und Wasser; sie ermittelten zuerst die richtige Zusammensetzung der Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, und fanden, daß diese Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Wasser; ebenso wie die Ammoniaksalze aus Säure, Ammoniak und Wasser bestehen. Sie führten die Vergleichung zwischen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erschöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organischen Verbindungen fähig ist, wenn man für sie eine ähnliche Constitution wie für unorganische annimmt.

Diese Betrachtungsweise (welche Dumas und Boullay auch auf andere organische Verbindungen ausdehnten, sofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Wasser und Kohlensäure zusammengesetzt ansehen könne) schloß sich also den früheren Ansichten Gay-Lussac's und Döbereiner's insofern an, als einfachere, und für sich darstellbare, unorganische Substanzen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortschritt, daß für eine ganze Reihe organischer Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Constitution wie für unorganische Verbindungen angenommen wurde, so daß das chemische Verhalten der ersteren in mehrfacher Beziehung sich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganischen Verbindungen gemacht hatte. Dieser letztere Punkt, daß die Annahme der rationellen Constitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemische Verhalten in sich schließen solle, wurde bei mehreren späteren Versuchen, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen aufzufinden, vernachlässigt; es ist auf diese, wo mit einer gewissen Willkür beliebige

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

binäre Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. f. als die näheren Bestandtheile der organischen Substanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Constitution eine Erklärung für das chemische Verhalten im Allgemeinen und für die Zersetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in solchen Substanzen, die jedenfalls als organische zu betrachten sind, ein Theil der Elemente unter sich durch stärkere Verwandtschaft vereinigt ist, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zusammenbleibt, während die anderen durch andere Substanzen ersetzt werden können; daß jener Complex von Elementen sich verhält wie ein einfacher unorganischer Körper, und daß alle Substanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinsames haben, z. B. die Eigenschaft, daß aus ihnen allen eine bestimmte organische Verbindung wieder dargestellt werden kann. Zu dieser Erkenntniß hatte Gay-Lussac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man dasselbe nachher nicht mehr zu den organischen Körpern gerechnet hatte; sie war aus Dumas' und Boullay's Untersuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen nicht mit einfachen, sondern mit zusammengesetzten unorganischen Substanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser mit Ammoniak und Wasser) verglichen worden waren. Zu dieser Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Untersuchungen über das Bittermandelöl und seine Veränderung durch Sauerstoff, Chlor u. s. w.; die Reihe der organischen Radicale, deren Annahme so viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organischen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne passend Proin (von πρωΐ, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit seiner Auffindung zusammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie bildend anzusehen seien.

Weingeist und die verschiedenen Aetherarten.

Weingeist. Bekanntwerden desselben.

Wenn auch den Alten verschiedene weingeisthaltige Flüssigkeiten (Wein den meisten Völkern, Bier den Aegyptern und den Germanen) bekannt waren, so hatten sie doch keine genauere Kenntniß des Weingeistes. Zu unvollkommen waren die Destillationsapparate der Alten (vergl. Theil II, Seite 26 f.), als daß mittelst ihrer sich der flüchtigere Bestandtheil des Weins im reineren Zustande hätte darstellen lassen; keine Angabe liegt vor, wonach ihnen der Weingeist bekannt gewesen wäre, und ganz isolirt steht die Angabe von Plinius da, der Falernerwein zeichne sich vor allen anderen durch seine Endzündlichkeit aus (nec ulli in vino major auctoritas; solum vinorum flamma accenditur).

Nachdem der Destillationsapparat durch die Alexandriner verbessert worden war, finden sich auch bald Anzeigen, daß man den Wein destillirt und die Brennbarkeit des Destillates wahrgenommen habe. Marcus Gräcus, der im 8. Jahrhundert gelebt haben soll (vergl. Theil III, Seite 220), sagt in seinem Liber ignium ad comburendos hostes: Aquam ardentem sic facies: Recipe vinum nigrum spissum et vetus, et in una quarta ipsius distemperabuntur unciae II. sulphuris vivi subtilissime pulverizati, lib. II. tartari extracti a bono vino albo, unciae II. salis communis; et subdita ponas in cucurbita bene plumbata et alembico supposito distillabis aquam ardentem quam servare debes in vase clauso vitreo. — Die Bezeichnung aqua vitae, die später allgemein dem Weingeiste beigelegt wurde, findet sich in der lateinischen Uebersetzung der Schriften Geber's, wenn anders diesem das Testamentum Geberi, regis Indiae, mit Recht zugeschrieben wird, wo sich aqua vitae mit destillirtem Urin und Essig als Auf-

Weingeist. Bekanntwerden desselben.

lösungsmittel zusammengestellt findet: Nota, quod melius est sal extrahi a corporibus calcinatis cum urina distillata, prius decocta et despumata, vel cum aqua vitae de vino albo in calcibus albis, in rubeis cum aceto distillato. Er erwähnt nicht der ausgezeichnetsten Eigenschaft, der Brennbarkeit, dieser Flüssigkeit, welche vielleicht Weingeist war, ebenso wenig wie Rhases (um 900), welchem letzteren ein auf der königl. Bibliothek zu Paris handschriftlich befindliches Liber perfecti magisterii zugeschrieben wird, über welches Höfer vor Kurzem einige Nachrichten mitgetheilt hat; es heißt darin: Praeparatio aquae vitae simpliciter: Accipe occulti quantum volueris, et tere fortiter donec fiat sicut medulla, et dimitte fermentari per diem et noctem, et postea mitte in vase distillationis, et distilla. Der Brennbarkeit des Weingeistes erwähnt auch nicht Albucases (um 1100), dessen Servitor, wo von der Destillation des Essigs gehandelt wird, nur die Angabe enthält, ebenso könne auch der Wein destillirt werden. — Als Arzneimittel wurde der Weingeist besonders seit dem 13. Jahrhundert bekannt; in dieser Zeit empfahlen ihn der Cardinal Vitalis de Furno aus Basel in seinem Buche selectiorum remediorum pro conservanda sanitate ad totius corporis humani morbos, worin er ihn als fast allgemeines Heilmittel rühmte, und Thaddäus von Florenz, der in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Arzneikunst zu Bologna lehrte; ebenso Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus.

Reinigungsmethoden.

Sobald der Weingeist bekannt wurde, sann man auch auf Mittel, ihn möglichst stark darzustellen. In früheren Zeiten versuchte man zu diesem Zwecke hauptsächlich oft wiederholte Destillation und Rectification über kohlensaures Kali. Beide Operationen beschreibt Raymund Lull in mehreren seiner Schriften, fast immer sehr weitschweifig und unverständlich durch den Gebrauch von Buchstaben statt vollständiger Worte; am deutlichsten spricht er von der ersteren Art, den Weingeist zu verstärken, in seiner Epistola accurtationis lapidis benedicti. Lullus nahm an, man könne den Stein der Weisen aus allen drei Naturreichen darstellen; um ihn aus Vegetabilien zu bereiten, müsse man vom Weingeist ausgehen (in der eben angeführten Schrift namentlich sagt er ausdrücklich, der spiritus quintae essentiae aquae ardentis sei die anima lapidis vegetabilis). Ueber die Bereitung der Substanz, die der Stein der Weisen werden soll, lehrt er nun Folgendes: Accipe nigrum nigrius nigro (ganz dunklen Wein), et ex eo

Weingeist. Reinigungsmethoden.

partes octodecim distilla in vase argenteo, aureo vel vitreo. Et in prima distillatione solum recipe partem primae cum dimidia, et hanc partem iterum pone ad distillandum. Et hujus iterum quartam partem, et tertio distilla, et hujus recipe duas; et in quarta distillatione pauco minus quam totum. Et sic distilla illam partem usque ad octo vel novem vices, vel decies. Das Destillat wird dann noch einmal in einer ganz besonderen Vorrichtung bei sehr schwachem Feuer oft (während 20 bis 22 Tagen) rectificirt; quanto distillatio ejus fuerit leviori igne, tanto subtilior erit in spiritu et fortitudine. Ueber die Rectification mit kohlensaurem Kali spricht er am wenigsten undeutlich in seinen Experimentis. Man soll Weinstein calciniren, mit (wässerigem) Weingeist behandeln, bis er sich vollständig gelöst hat, und aus der Lösung (welche er wegen der Dickflüssigkeit auch oleum nennt) das Salz durch Abdampfen wieder darstellen. Scias pondus salis vel olei quod in fundo vasis depuratum adspexisti, ac illi superinfunde de nostro spiritu, id est aqua vitae rectificata ut ardeat pannus madefactus in ea, tantum ut supereminat quatuor digitis, vel sit ad pondus aquae vitae sex partes plus quam sit ipsum sal vel oleum. Totum hoc simul mixtum in urinali constituas cum cooperculo sive antenotorio firmiter clauso ne respiret. In balneo putrefacias spatio duorum dierum naturalium; deinde amoto antenotorio et apposito alembico cum recipiente juncturis bene clausis in furno cinerum lento igne distillabis. Quae distillatio continuanda est, quousque rostrum sive capellum nullas venas ostendat, sed subito postquam venae apparuerunt, depone recipientem, cum aqua distillata, et firmiter claude; est enim spiritus animatus. Der Rückstand soll zur Trockne gebracht und frischer Weingeist ebenso über ihn abgezogen werden; tunc habebis spiritum perfecte animatum, et corpus exanimatum et calcinatum; ipse quidem spiritus cum corpore aptus est ad omnem operationem physicam disponendam. — Viel deutlicher äußert sich Basilius Valentinus über die Concentrirung des Weingeistes. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: Vielerley Wege sind versucht worden, den Wein-Geist ohne Verfälschung zu erlangen, als durch vielerley Instrumente und Distillirens durch metallische Schlangen, und viel seltzamer Erfindung, auch durch Schwämme, Papier und andere Gelegenheit. Etliche haben den rectificirten Brandt-Wein in der großen Kälte frieren lassen, vermeynend die Phlegma werden zu Eyß, und der spiritus

Weingeist. Reinigungs=methoden.

bleibe resolvirt und offen, der Grund aber ist bei dem allen nichts. Den rechten Weg aber ihn zu bekommen, lehre ich dich am Ende meiner Handgriffe.« Hier (in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«) schreibt er vor: »Es wird ein guter alter rheinischer Wein genommen, und nach Gebrauch ein guter starker gebrannter Wein in vesica davon gemacht. Dieser Brantewein wird in ein Glaß gethan, muß eine Phiol seyn, erstlich die phlegmata separirt und rectificirt, und wird allerwege in der Phiol etwas übrig gelassen, so man hernach besonders rectificirt und zum gemeinen extrahiren gebrauchen kann. Die Probe dessen ist: Es wird das aqua Vitae ein wenig in ein verglasurt Scherblein gethan und angesteckt, brennet er gar aus, so ist er gut und just, bleibet aber aquositas in fundo, so muß er noch eins oder zwey in einer hohen Phiol übergetrieben und etwas in fundo der Phiol gelassen werden, die Fugen müssen allezeit sehr feste verwahret sein, damit die flüchtigen spiritus vini nicht verriechen. Wenn nun dies aqua vitae alle destillirt und wohl rectificirt ist (hüte dich, daß du in währender Distillation mit einem Licht nicht zu nahe kommst und Schaden nehmest), so thut man in eine andere Phiol auf ein Maaß dieses praeparirten aqua vitae 1 viertheils Pfund wohl sublimirten *) Tartari, und muß die Phiol halb darmit angefüllt werden, setze einen geraumen alembicum darauf, eine ziemliche Vorlage dafür, alles wohl vermacht, und in B. M.« (balneo Mariae, Wasserbad) »gar sachte von wegen der flüchtigen Geister ausgetrieben, und zuletzt in fundo gar wenig etwas des aqua vitae auf den Tartarum gelassen.« Dieser so verstärkte Weingeist soll nun auf einmal rectificirt werden, mittelst eines undeutlich beschriebenen Apparates, wo ein Theil des zu destillirenden zugleich das Brennmaterial zur Erhitzung des Ganzen abgeben soll. Basilius spricht auch einmal (in dem 5. Buche des letzten Testaments) von der Destillation des Weingeistes über frisch gebrannten Kalk, aber bei dieser Operation wird seiner Meinung nach nicht der Weingeist, sondern der Kalk feuriger und stärker. — Die Entwässerung

---

*) Offenbar irrthümlich hat hier die mir vorliegende Ausgabe: sublimirten, statt: calcinirten. Daß calcinirter Weinstein angewandt werden soll, ergiebt sich aus vielen anderen Stellen des Basilius. So sagt er in dem 5. Buche seines letzten Testaments (der »von der übernatürlichen hochtheuren Wunder-Arznei« handelt): »Mache aus gutem Wein einen spiritum vini, den clarificire mit weiß calcinirtem Tartaro, wie gebräuchlich, aufs höchste«. Vergl. auch die unten bei »Benennung des Weingeistes« angeführte Stelle.

Weingeist. Reinigungsmethoden.

des Weingeistes durch Salze oder Kalk wurde indeß nicht so häufig ausgeübt, als die Rectification bei sehr gelinder Wärme; um die übergehenden Dämpfe möglichst zu verdichten, wurden die Kühlröhren sehr lang gemacht, und in der seltsamsten Weise gekrümmt und gebogen. Außerdem suchte man früher aus einer geistigen Flüssigkeit noch besonders dadurch gleich bei der ersten Destillation einen stärkeren Weingeist zu erhalten, daß man ein Destillirgefäß nahm, dessen Helm recht hoch über dem weiteren Theile (der Blase) befindlich war. Michael Savonarola aus Padua, welcher in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, erzählt in seiner (1532 zuerst gedruckten) Schrift de arte conficiendi aquam vitae simplicem et compositam, einer seiner Bekannten habe die Blase im Erdgeschoß und den Helm unter dem Giebel des Hauses angebracht.

Obgleich die Verstärkung des Weingeistes durch kohlensaures Kali seit dem 13. Jahrhundert bekannt war, stellte man doch erst spät auf diese Art wasserfreien Weingeist dar. Noch Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, sagt, der reinste Weingeist habe 0,820 spec. Gew. (dieser enthält noch ungefähr 10 Gewichtsprocente Wasser), und andere Angaben aus jener Zeit legen dem reinen Weingeist eine noch größere Dichtigkeit bei. Wasserfreien Alkohol stellte zuerst Lowitz mittelst frisch geglühten kohlensauren Kali's 1796 dar; die Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium zu diesem Zwecke lehrte Richter in demselben Jahre.

Prüfung seiner Stärke.

Um die Stärke des Weingeistes zu untersuchen, hatte man schon frühe mehrere Proben ersonnen. Raymundus Lullus hielt den Weingeist dann für rein, wenn ein mit demselben benetztes Tuch nach dem Anzünden mit verbrennt (vergl. die oben, Seite 275, angeführte Stelle). Derselben Probe bediente sich Richardus Ortholanus, welcher zu Paris der Alchemie oblag, und dessen Practica Alchymiae als Datum der Abfassung die Jahreszahl 1358 trägt; dieser sagt hier, wenn das Tuch nicht mit verbrenne, so werde dies durch das Phlegma des Weingeistes verursacht. Auch später wurde diese Prüfungsmethode noch oft angewandt; nach dem Bekanntwerden des Schießpulvers nahm man gewöhnlich dieses an die Stelle eines leinenen Tuches, und die Pulverprobe war noch im vorigen Jahrhundert in häufigem Gebrauch. — Basilius Valentinus betrachtete als Kennzeichen eines reinen Weingeistes, daß derselbe bei dem Abbrennen

Weingeist. Prüfung seiner Stärke.

kein Wasser zurücklasse (vergl. die oben, Seite 276, angeführte Stelle). Auch diese Probe erhielt sich lange; in den Schriften der Pariser Akademie für 1718 schlug C. J. Geoffroy vor, den Weingeist in einem graduirten cylindrischen Gefäße zu verbrennen, und das Volum der angewandten Flüssigkeit mit dem des zurückbleibenden Phlegma's zu vergleichen, und noch Bergman schrieb in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen (1775) diese Prüfungsmethode vor. Auch die Oelprobe (ob ein Tropfen Oel in dem zu prüfenden Weingeist schnell oder langsam sinkt) wurde frühe und lange angewandt. Schon in Savonarola's oben (Seite 277) erwähnter Schrift wird angegeben, den Weingeist prüfe man, indem man ihn über Oel gieße und zusehe, ob er darüber stehen bleibe; in einem 1483 gedruckten, durch Michael Schrick verfaßten „Verzeichnuß der ausgebrannten Wasser" wird erwähnt, daß Oel in Branntwein untersinke; auf dieselbe Erscheinung, als einen Beweis der Reinheit des Weingeistes, machte Philipp Ulstedt (um 1500 Professor der Medicin zu Freiburg im Breisgau) in seinem Coelum Philosophorum aufmerksam, und C. J. Geoffroy erwähnt noch 1718 dieser Probe als einer ziemlich genauen. — Tabellen über die Zusammenziehung, welche bei der Mischung von Weingeist und Wasser eintritt, und über das specifische Gewicht der verschiedenen Mischungen gaben schon Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733 und 1735, Brisson in denselben für 1768, u. A. Die erste vollständigere Untersuchung darüber, um die Zusammensetzung von wässerigem Weingeist nach dem specifischen Gewichte beurtheilen zu können, stellten Blagden und Gilpin an, in Folge einer Aufforderung der englischen Regierung, und veröffentlichten sie in den Philosophical Transactions für 1794. Zu jener Zeit war indeß der absolute Alkohol noch nicht bekannt; nach der Entdeckung des letzteren (1796) gaben zunächst Lowitz und Richter Tabellen über die Dichtigkeit der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Weingeist; die späteren Arbeiten über diesen Gegenstand brauchen hier nicht angeführt zu werden.

Benennungen.

Unter den Benennungen des Weingeistes scheinen die Ausdrücke aqua ardens und aqua vitae (man findet auch aqua vitis, Rebenwasser, gebraucht) die ältesten zu sein; doch sind uns von den ältesten Schriften, die des Weingeistes erwähnen, nur Uebersetzungen, nicht die Originale bekannt. Bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert heißt der

Weingeist. Benennungen.

Weingeist aqua vitae oder aqua vini, bei Raymund Lull manchmal aqua ardens oder auch aqua vitae ardens. Lull führt in seinem Testamento novissimo noch an, daß der Weingeist manchmal sehr verschiedene Benennungen habe: menstruum vegetabile, lucerna coelica, anima coelica, spiritus vivus, stella, Diana, sanguis menstrualis, urina sublimata u. a. Bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert heißt er spiritus vini, Wein-Geist, vinum ardens, aqua vitae u. a. — Da früher die Bestandtheile der Körper, welche durch Hitze unzersetzt verflüchtigt werden, überhaupt als mercurialische bezeichnet wurden (vergl. Seite 173 f. und die Stellen, auf welche da verwiesen ist), so wurde der Weingeist auch als mercurius vegetabilis bezeichnet. So heißt er bei Raymund Lull sehr oft, und in dem Compendio animae transmutationis artis metallorum, dem Testamento novissimo und anderen Schriften desselben deutlicher noch mercurius vegetabilis ortus a vino rubeo vel albo. Genauer als Raymund Lull unterschied Basilius Valentinus in dem Weingeist zwei Principien, von denen das eine durch die Hitze verändert werde, während das andere, die Wässerigkeit, dabei unverändert bleibe, und er behauptete, nur dem letzteren lasse sich die Bezeichnung Mercurius vegetabilis beilegen. In dem dritten Buche seines letzten Testaments, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er: »Solcher vermeynter« (durch bloße Destillation erlangter) »Weingeist hat noch viel unsichtbare Wässerigkeit unempfindlicher Weise an, welche nichts anders als sein vegetabilischer Mercurius ist«, und gleich darauf spricht er davon, »daß solcher Weingeist auf einen weiß calcinirten Tartarum soll gegossen, und durch eine gelinde Distillation über den Helm gezogen werden; in solcher Distillation wird der wahre geheime spiritus und Geist des Weins von seinem vegetabilischen Mercurio getrennt und geschieden«. Diese Bezeichnung des Weingeists als vegetabilischer Mercur kam schon in dem 16. Jahrhundert außer Gebrauch; von dieser Zeit an kam hingegen die Bezeichnung Alkohol in häufigere Aufnahme. Die allgemein herrschende Ansicht ist, dieses Wort stamme aus dem Arabischen, und zwar geben die Meisten an, es bedeute eigentlich einen sehr fein zertheilten Körper; nur in letzterer Zeit ist behauptet worden, es stamme von einem chaldäischen Worte, was Brennen bedeute. Ich kann hierüber nicht urtheilen, muß es aber auffallend finden, daß das Wort Alkohol, wenn es wirklich schon bei den Arabern eine auf den Weingeist gehende Bedeutung hatte, von den den Arabern zu-

Weingeist. Benennungen.

nächststehenden Chemikern Jahrhunderte lang gar nicht auf diese Substanz bezogen wurde. Bei arabischen Schriftstellern soll unter Alkohol auch Schwefelantimon verstanden sein, namentlich bei Avicenna, aber es herrscht viel Unsicherheit über die Aechtheit der diesem Gelehrten beigelegten chemischen Schriften; daß indeß im Spanischen, in welche Sprache so viele Wörter aus dem Arabischen übergingen, das Wort Alkohol wirklich Schwefelantimon bedeutet, wurde schon oben, Seite 100, erwähnt. Daß sich das Wort Alkohol bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts finde, ist mir nicht erinnerlich; im 16. Jahrhundert kommt es öfters vor, bedeutet aber da vorzugsweise einen fein zertheilten Körper. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595): Alcolismus est comminutio vel corrosio. Comminutio est, cum in minutissimas partes, per collisum cum aliquo, rem redigimus. Bei ihm bedeutet alcool auri ein feines Goldpulver. In dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae erläutert er: Alcolismum calcinationem vocavimus, ampliato nomine ex more Chymicorum, cum sit pulvis, isque ad sensum subtilissimus. Cum enim nihil aspredinis et corpulentiae occurrit tactui, sed totum pulveratum est, ut tenerrima farina, alcohol vocatur impalpabile. Die Stellen, wo bei Libavius sich das Wort alcool in Beziehung auf Weingeist findet, sind meines Wissens nur folgende. In seiner Alchymia sagt er, wo er von der Quintessenz und der Destillation des Weins spricht: Alii primo extrahunt spiritum, qui videtur ipsis esse quinta natura, postea vini alcool, inde remanet cruditas, ex qua fit acetum; und wo er von dem Weingeist handelt: Quando vini spiritus rectificatur per suum salem (zu Alkali gebrannten Weinstein) seu potius exasperatur, nominant vini alcool, vel vinum alcalisatum. — Das (1657 zuerst herausgekommene) Lexicon chymicum des mit alchemistischen Ausdrücken wohlvertrauten Engländers Johnson giebt folgende Erläuterungen: Alcolismus, est comminutio vel corrosio. — Alcol, est acetum. — Alcohol, est antimonium sive stibium. — Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque foecum aut phlegmatis in fundo remaneat. — Alcool Paracelsi, Alcool rerum aut corporum quorumcunque non aliud est quam purior et mundior substantia ab impura separata; ut alcool Antimonii Paracelso nihil aliud quam hoc: Autor vult, ut Antimonium non modo atteratur pistillo et mortario, sed etiam in volatilem suam substantiam, a sua natu-

rali colore non immutatam. — Alcol, aliquando scriptum alcool, vel alcohol, est pulvis in minutissimum pollinem factus. — Alcol vini, est aqua ardens rectificata. — Alcofol vel, ut nonnulli volunt, alcosol, est stibium sive antimonium. Man kann hieraus nur ersehen, wie unsicher früher die Bedeutung des Wortes Alkohol war. Noch im 17. Jahrhundert wurde es für Weingeist verhältnißmäßig nur selten gebraucht (N. Lemery bedient sich des Ausdruckes alcooliser vorzugsweise für feinpulvern; von der Schwefelmilch meint er z. B., sie sei une fleur de soulfre alcoolisée), im 18. schon öfter (namentlich von Boerhave für den stärksten Weingeist). Besonders allgemein wurde aber diese Bezeichnung unter den Chemikern, nachdem sie in die neue antiphlogistische Nomenclatur (1787) aufgenommen worden war. — Darf man vielleicht in dem Vorstehenden (namentlich darin, daß in der Zeit, wo die chemische Sprache noch am reichsten an arabischen Kunstausdrücken war, das Wort Alkool niemals Weingeist bedeutete) einigen Grund für die Vermuthung finden, daß der Ausdruck Alkol und alkolisiren sich aus dem Arabischen in die chemische Kunstsprache für Pulver und pulvern übertrug, daß der über Weinsteinsalz abgezogene Weingeist zuerst spiritus alcalisatus und dann erst durch Verwechselung spiritus alcolisatus genannt wurde, welche letztere Bezeichnung dann in alcool spiritus vini überging, ebenso wie man auch alcool auri statt aurum alcolisatum sagte? Namentlich die eine der oben aus Libavius angeführten Stellen, wo vini alcool und vinum alcalisatum als gleichbedeutend zusammengestellt werden, scheint mir dieser jedenfalls gewagten Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit zu geben.

Weingeist. Benennungen.

Wenn auch der Alkohol schon im 13. Jahrhundert als ein vorzügliches menstruum gerühmt wird, so fehlen doch aus jener Zeit genauere Angaben darüber, welche Körper davon aufgelöst werden. Um mit vegetabilischen Körpern Tincturen und Essenzen zu bereiten, wurde er vorzüglich in der Paracelsischen Schule angewandt. — Boyle wußte, daß der Weingeist Eiweiß zum Coaguliren bringt. Die Wichtigkeit des Weingeistes für die analytische Chemie wurde zunächst daran erkannt, daß er einige in Wasser lösliche Salze aus dieser Lösung niederschlägt. Raymund Lull wußte bereits, daß kohlensaures Ammoniak mit starkem Weingeist gerinnt (vergl. Theil III, Seite 245). Boyle erwähnt in seinen Experiments of the mechanical causes of chemical Precipitation (1675), daß starker Wein=

Eigenschaften.

Weingeist. Eigenschaften.

geist eine gesättigte Kochsalzlösung niederschlägt. Um verschiedene Salze bei der Mineralwasseranalyse zu trennen, wandte Boulduc schon 1726 den Weingeist an; Macquer bestimmte von 1762 an (in mehreren nach dieser Zeit in den Schriften der Turiner Akademie veröffentlichten Abhandlungen) die Löslichkeit vieler Salze in Weingeist genauer; Lavoisier publicirte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1772 eine besondere Abhandlung über den Gebrauch des Weingeistes bei Mineralwasseranalysen, und auch Bergman bediente sich bei solchen Untersuchungen dieses Hülfsmittels. — Daß starker Weingeist mit Schnee vermischt Kälte hervorbringt, wußte schon Boyle; daß Weingeist bei der Vermischung mit Wasser Erwärmung hervorbringt, zeigte Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732; daß dabei eine Verminderung des Raumes eintritt, Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733.

Ansichten über seine Constitution.

Höchst wechselnd waren die Ansichten über die chemische Constitution des Weingeistes. Raymund Lull betrachtete ihn als den mercurialischen Bestandtheil des Weins. Basilius Valentinus (vergl. Seite 279) meinte hingegen, in dem Weingeist sei ein mercurialischer (im Feuer unveränderlicher) und ein schwefliger (der bei dem Brennen verändert werde) Bestandtheil; in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Da ein rectificirtes Aqua vitae oder Branntwein angezündet wird, mit einer Flamme, so scheidet sich der Mercurius und der Sulphur vegetabilis von einander, der Schwefel brennet gantz hitzig, denn es ist ein lauter Feuer, so fleuget der zarte Mercurius hinweg in der Luft, und gehet wiederum in sein Chaos«; und in seinen »Handgriffen« schreibt er vor, einen »spiritus vini, der keine Phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye«, mit Salzsäure zu behandeln. — Später, wo man das Princip der Brennbarkeit oft auch als Fett oder Oel bezeichnete (vergl. Theil III, Seite 106 f.), wurde auch der Weingeist als der ölige Bestandtheil des Weins bezeichnet; spiritus vini est spiritus oleosior ex vino prolicitus, sagt Libavius in seiner Alchymia (1595). N. Lemery betrachtete in seinem Cours de chymie (1675) den Weingeist als ein mit Salzen verbundenes Oel: L'esprit inflammable du vin n'est autre chose qu'une huile exaltée par des sels, et une preuve incontestable de ce que j'avance, c'est qu'il n'y avait que l'huile dans le moust qui fut capable de s'enflammer; sonst bezeichnet er aber

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

auch den Weingeist als den schwefligen Bestandtheil des Weins, und sagt, der Weingeist sei un soufre fort exalté et fort susceptible du mouvement (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten), nennt auch den Rückstand von der Bereitung des Weingeistes un vin dépouillé de ses esprits sulphureux. — Willis meinte in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), der Weingeist bestehe nicht bloß aus dem öligen oder schwefligen (brennbaren) Element, sondern schließe auch geistiges ein; man könne ihn mittelst Schwefelsäure zerlegen, indem diese den ölartigen Bestandtheil austreibe, und sich mit dem geistigen vereinige (vergl. unten die Geschichte der Darstellung des Aethers; was damals geistiges Princip hieß, wurde auch oft mercurialisches genannt, und Willis' Ansicht lautete also in der gewöhnlicheren Sprache der damaligen Zeit ausgedrückt, der Weingeist bestehe aus dem schwefligen und dem mercurialischen Elemente). — Kunkel war der Ansicht, der Weingeist sei ein zusammengesetztes Salz; daß eine Säure darin enthalten sei, behauptete er namentlich in seiner an Dr. Voigt zu Berlin gerichteten Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) und in seinem »Probirstein de acido et urinoso, Sale calido et frigido«, welche letztere Schrift er 1685 der Londoner Societät vorlegte, damit diese in seinem Streite mit Voigt entscheide. Der Letztere hatte, den früheren Ansichten sich anschließend, behauptet, der Weingeist sei etwas Oeliges. Noch in seinem Laboratorium chymicum bestritt Kunkel diese Meinung; der Weingeist könne nichts Oelartiges sein, weil er sich zu Wasser anders verhalte, als die Oele, und weil er mit Alkalien keine Seife bilde; er sei ein sal liquidum et duplicatum (vergl. Theil III, Seite 73), und daß er brennbar sei, beruhe auf dem Gehalt an einer Terra viscosa. — Becher äußert sich über die Zusammensetzung des Weingeistes ähnlich wie N. Lemery; auch er meint, in diesem Körper seien schweflige und salzige Theile enthalten, und behauptet in seiner Physica subterranea hinsichtlich des Weingeistes und der Essigsäure: spiritus vini et aceti inter se differunt, quod prior plures partes sulphureas, pauciores salinas, posterior plures salinas, pauciores sulphureas contineat. — Stahl behauptete in seiner Zymotechnia (1697), der Weingeist entstehe durch das Zusammentreten einer subtilen Säure mit einem öligen Körper und mit Wasser. — Fr. Hoffmann lehrte in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), der Weingeist sei nur eine Verbindung von feinem Oel und Wasser (Nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phle-

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

gmate, est spiritus vini rectificatissimus), und in seiner Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732), er bestehe aus einem vegetabilischen Oele, etwas Säure und Wasser (Spiritus vini nihil aliud est, quam oleum subtile vegetabile mediante substantia acida salina per fermentativum motum attenuata, et cum proportionata phlegmate connexa); die Abscheidung des Oels könne man dadurch bewirken, daß man das damit verbundene Wasser durch Schwefelsäure entziehe (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten). — Juncker behauptete in seinem Conspectus chemiae (1730), der Weingeist sei aus dem sauren, dem wässerigen und dem brennbaren Grundstoffe zusammengesetzt. — Boerhave meinte in seinen Elementis chemiae (1732), der Weingeist sei ein höchst einfacher Körper; und er war selbst geneigt, ihn für das pabulum ignis, wie er das Princip der Brennbarkeit nannte (vergl. Theil III, Seite 117) zu halten. J. F. Cartheuser behauptete in seinen Elementis Chymiae (1736), nicht Oel, sondern reines Phlogiston sei in dem Weingeist mit dem reinen wässerigen Element verbunden. Auch Macquer erklärte sich 1778 in seinem Dictionnaire de chymie für diese Ansicht; er behauptete, der Weingeist enthalte kein fertig gebildetes Oel, wohl aber die entfernteren Bestandtheile, aus welchen sich ein ölartiger Körper bilden könne (vergl. die Ansichten über die Entstehung und die Constitution des Aethers). Doch blieben noch mehrere Chemiker der älteren Meinung getreu; Scheele meinte in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782, in dem Weingeiste sei ein ölartiger Körper durch Phlogiston und Feuerstoff mit Wasser vereinigt, und Wiegleb in seinem Handbuche der allgemeinen Chemie (1781), er enthalte ein ätherisches Oel und Wasser. Früher (1772) hatte gar Westendorf in seiner Dissertatio de optima acetum — — conficiendi ratione behauptet, aus dem reinen Weingeiste lasse sich durch wiederholte Destillation ein Oel abscheiden, welches den ätherischen Pflanzenölen ähnlich sei; Westrumb widerlegte dies, aber er meinte (1785), der Weingeist könne als versüßte Weinsteinsäure (Weinsäureäther) angesehen werden, oder er bestehe aus Weinsteinsäure, Wasser und Phlogiston.

Alle Ansichten der Art (und jeder bedeutende Chemiker der damaligen Zeit hatte seine eigene, zum Theil noch sonderbarere als die angegebenen, wie denn Göttling 1797 behauptete, der Weingeist bestehe aus Lichtstoff, Wasserstoff, wenig Kohlenstoff und einer unvollkommenen Pflanzensäure) traten bald zurück vor Lavoisier's Entdeckung, daß die elementaren Bestandtheile

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

des Weingeistes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seien. — Ueber die früheren Wahrnehmungen hinsichtlich der Bildung von Wasser und Kohlensäure bei der Verbrennung des Weingeistes, und über die Schlüsse, welche Lavoisier daraus, nach der Erkenntniß der Zusammensetzung dieser Körper, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Weingeistes zog, habe ich schon Seite 248 ff. gesprochen. Lavoisier betrachtete den Kohlenstoff, den Wasserstoff und den Sauerstoff als die hauptsächlichsten Bestandtheile des Weingeistes, hielt es indeß (in der Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist und anderen brennbaren Körpern, welche in den 1787 erschienenen Memoiren der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist) für wahrscheinlich, es möchten noch einige andere Körper in geringer Menge in die Zusammensetzung desselben eingehen. In der That behauptete Th. von Saussure, der Weingeist enthalte auch Stickstoff (vergl. Seite 258), welche Angabe er indeß selbst 1814 berichtigte. Die Analyse des Alkohols, welche er damals publicirte (vergl. Seite 260), stimmt mit der richtigen Zusammensetzung dieses Körpers so nahe überein, daß wir hier die Angaben über die Ermittlung der Bestandtheile des Alkohols schließen können.

In den früheren Behauptungen über die Zusammensetzung des Weingeistes, welche eben besprochen wurden, liegt bereits Vieles, was an spätere Ansichten über die rationelle Constitution dieses Körpers erinnert. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der entfernteren Bestandtheile des Weingeistes bekümmerte man sich wenig darum, welche näheren Bestandtheile in demselben anzunehmen seien. Später wurden wieder Ansichten darüber aufgestellt, und zwar hauptsächlich in Beziehung auf die Umwandlung des Weingeistes in Aether; ich werde über diese späteren Ansichten in Betreff der rationellen Constitution des Alkohols, so weit dies im Plan dieser Arbeit liegt, weiter unten, bei der Betrachtung der Meinungen über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten, berichten. Zunächst ist zu untersuchen, welche Vorstellungen man sich früher über die Erzeugung des Weingeistes, über die Gährung, machte.

Gährung. Kenntnisse der Alten darüber.

Die Kenntnisse der Alten über die Gährung waren rein empirisch, ohne daß sich auch nur eine Spur einer theoretischen Auffassung dieses Vorganges fände. Die älteste Wahrnehmung der Weingährung reicht über die Grenze

Gährung. Kenntnisse der Alten darüber.

der sicheren historischen Nachrichten hinaus; nach der Sage der Aegypter lehrte Osiris, nach der der Griechen Bacchus die Menschen, den Weinstock zu bauen und Wein zu bereiten; nach der Aussage der ältesten israelitischen Schriften geschah dies zuerst durch Noah. Die Aegypter und die Germanen kannten schon vor dem Anfang unserer Zeitrechnung die Bereitung des Bieres; daß der Saft des Palmbaumes, der von Obst, Honig und Wasser u. a. zu Wein werden (die geistige Gährung zeigen) kann, war gleichfalls bekannt. Die Brotgährung war den Israeliten zu Moses' Zeit bekannt, welcher gesäuertes (durch Sauerteig zum Gähren gebrachtes) von ungesäuertem Brote unterscheidet. — Zur Einleitung der Gährung des Brotes bedienten sich die Alten eines Zusatzes von früher bereitetem und sauer gewordenem Teige, oder von Bierhefe (dem Schaum, welcher sich bei der Gährung des mit Getreide bereiteten Getränkes bildet: Galliae et Hispaniae frumento in potum resoluto, spuma ita concreta pro fermento utuntur; qua de causa levior illis, quam ceteris, panis est, berichtet Plinius), oder von Weinhefe, die mit Mehl vermischt aufbewahrt und als Ferment angewandt wurde. Plinius meint, bei der Gährung des Brotteiges sei Säure thätig: palam est naturam (farinae) acore fermentari.

Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten u. Iatrochemikern.

Bei den Alchemisten finden sich die Bezeichnungen fermentatio und fermentum sehr häufig, aber ich verzweifle fast daran, mir einen klaren Begriff über den Sinn, den jene damit verbanden, zu verschaffen. Diese Ausdrücke sind bei den Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts in einer sehr allgemeinen Bedeutung genommen. Damals wurde kein Unterschied zwischen unorganischen und organischen Körpern gemacht; die Metalle dachten sich Viele als aus einer Art Samen entstehend; Ausdrücke, welche jetzt nur in Beziehung auf organische Substanzen angewandt werden, wurden damals auch in Hinsicht auf unorganische gebraucht. So findet man bei den Schriftstellern des genannten Zeitraumes oft den Ausdruck Putrefaction für die langsame Auflösung eines unorganischen Körpers, so wird häufig Fermentation als gleichbedeutend mit Digestion, und die Bezeichnung Ferment für jede chemisch wirkende Substanz gebraucht. Häufig bedeutet auch bei den Alchemisten fermentum den Stein der Weisen, oder einen zu seiner Darstellung nothwendigen Körper. Ueber die Unverständlichkeit der Alchemisten in Beziehung auf das, was sie unter Gährung verstanden, mögen die nachfolgenden Stellen urtheilen lassen.

Lull's Ansichten.

Raymund Lull hat in dem zweiten

Theile seines Testamenti novissimi ein Kapitel de Fermentis, welches anfängt: Fili, cum medicinis fermentorum potes fermentare naturam omnium corporum, et dicimus tibi, quod antequam velis fermentare, videas primo quod fermentum bene praeparatur. Fili, praeparatio istius est, quod illud sit transactum primo per naturae principalia controvertentia, antequam de isto facias fermentationem; quia tibi illud fiat principio pulvis calcinatus per liquefactionem, secundario pulvis resolutus per dissolutionem, et tertio pulvis inceratus per coagulationem, et quarto sublimatus per separationem. — — Fili, fermentum est corpus perfectum subtiliatum, et alteratum per potestatem dictorum convertentium. Nicht viel weniger unklar sind die Belehrungen, welche Petrus Bonus von Ferrara in seiner (um 1330 bis 1340 geschriebenen) Margarita pretiosa über die fermentatio giebt; er giebt wenigstens zu, daß dieser Gegenstand im Allgemeinen sehr dunkel behandelt wurde, zeigt an, daß, was er über das fermentum sagt, sich zunächst auf den Stein der Weisen beziehe, und behauptet endlich, das Ferment versetze die in Gährung zu bringende Masse in einen dem seinigen gleichen Zustand. Das Kapitel der genannten Schrift, welches de fermento handelt, enthält Folgendes: De fermento, sine quo ars Alchemiae perfici et compleri non potest, occultissime et velatis sermonibus tractaverunt philosophi, quoniam ipsum est de secretissimis terminis hujus. Sicut igitur intelligimus, disseramus nunc. Apud philosophos fermentum dupliciter videtur dici: uno modo ipse lapis (philosophorum) ex suis elementis compositus, et completus in comparatione ad metalla; alio modo illud, quod est perficiens lapidem et ipsum complens. De primo modo dicimus, quod sicut fermentum pastae (Brotteig) vincit pastam, et ad se convertit semper, sic et lapis convertit ad se metalla reliqua. Et sicut una pars fermenti pastae habet convertere infinitas partes pastae et non converti, sic et hic lapis habet convertere plurimas partes metallorum ad se, et non converti. Wie der Sauerteig eigentlich wirkt, sagt aber Petrus Bonus nicht; er beschränkt sich auf die Bemerkung, dieser Stoff wirke per virtutem quandam additam, per quam recipit potentiam alterandi et convertendi aliam pastam ad se. Auch das Liber duodecim portarum des Georg Ripley enthält eine Abhandlung de fermentatione, aber auch nur im alchemistischen Sinne, und so noch viele andere Schriften des 15. Jahrhunderts, aus denen ebenso wenig über die damaligen Ansichten betreffs der eigentli-

Gährung.

Petrus Bonus' Ansichten.

Gährung.

chen Gährung zu lernen ist, wie aus den eben mitgetheilten Stellen der früheren.

Basilius Valentinus' Ansichten.

Etwas deutlicher äußert sich über die eigentliche Gährung Basilius Valentinus. In seinem »Triumphwagen des Antimonii« ist die Rede davon, daß man zu der Bereitung des Bieres Hefe anwende, »welche dem Bier eine innerliche Entzündung bringt, daß sichs in sich selbsten erhebt, und eine Absonderung und Scheidung geschicht des Trüben von dem Klaren«. Er scheint zu glauben, der Weingeist (dessen Abscheidung auch aus Bier durch die Destillation er kannte) praeexistire in der ungegohrenen Flüssigkeit, die Gährung sei eine Reinigung, durch welche der Weingeist erst offenbar werde; ungegohrenes Bier zeige bei dem Trinken keinen Effect, »dieweil der würkende Spiritus durch die Unreinigkeit sein Amt zu vollbringen verhindert wird, wie denn ebener Massen und ingleichen am Weine befunden und gespüret wird, daß derselbige vor seiner Verjährung, ehe die Unreinigkeit dadurch von ihm abgesondert wird, sein Amt zu würken nicht so vollständig verrichten noch vollbringen kann, wie nach der Absonderung und Scheidung puri ab impuro, welches nun alles durch die Trunkenheit beweißlich gemachet wird; da man siehet und befindet, daß neu unvergohren Bier, und neu unvergohrner Wein, keinen spiritum bei der operation von sich giebt«. Uebrigens braucht auch noch Basilius den Ausdruck Fermentation für chemische Veränderung unorganischer Substanzen.

Libavius' Ansichten.

Libavius sagt in seiner Alchymia (1595) über die Gährung: Fermentatio est rei in substantia, per admistionem fermenti quod virtute per spiritum distributa totam penetrat massam et in suam naturam immutat, exaltatio. Das Ferment müsse von verwandter Natur sein, wie die in Gährung zu bringende Substanz; die letztere müsse sich im flüssigen oder doch in leicht zertheilbarem Zustande befinden. Die Wirkung des Ferments beruhe auf der Wärme (agit fermentum praesidio caloris interni maxime). Ueber die geistige Gährung insbesondere sagt er noch: Sunt etiam fermentationes in vegetabilibus. Et primum quidem illa usitatissima in massa frumentacea per fermentum acidum, cujus naturam imitatur, vel etiam superat spiritus ardens ex frumentis extractus, vel fecibus potionum inebriantium, sicut et ipsae feces vini vel cerevisiae fermentant. Deinde est fermentatio potuum, qua fervescunt et secessu facto repurgantur. Ea item fit per feces valentes e vino vel cerevisia sumtas. Ita cum e polenta aquam ardentem elicere volunt, eam fermentant.

Mutatur enim illa mistura ad naturam fermenti, maxime si bis fiat. In dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae spricht er sich dagegen aus, die Digestion und die Fermentation als einerlei Operation zu betrachten; die erstere sei ein motus ad mistionem, non ad perfectionem, welche letztere durch die exaltatio in der Fermentation vor sich gehe. Er spricht hier auch davon, daß die Putrefaction der Fermentation nahe verwandt sei, und sich hauptsächlich davon durch die Art der Produkte unterscheide. Darin stimmten auch alle folgenden Chemiker überein, daß Fermentation und Putrefaction verschiedene Wirkungen einer ähnlichen Ursache seien.

Gähruug.

Der Ausdruck Fermentation behält indeß seine ausgedehnteste Bedeutung bei den meisten Jatrochemikern, bei denen damit fast jede Einwirkung, welche zwei Körper auf einander hervorbringen, bezeichnet wird. Es geschieht dies z. B. bei van Helmont, dessen (1648 publicirter) Ortus medicinae geradezu die Behauptung enthält, bei jeder Veränderung finde Gährung Statt: Docebo, omnem transmutationem formalem praesupponere fermentum corruptivum. Auf Gährung beruhe die Bildung des Gases im Magen, welches Aufstoßen verursacht, die anderen physiologischen Vorgänge im Körper (Erzeugung des Blutes und anderer Säfte), die von ihm geglaubte wunderbare Entstehung von Thieren (vergl. Theil I, Seite 118), das Aufbrausen von Alkalien und Säuren, und viele andere Erscheinungen. In Beziehung auf die geistige Gährung macht er aufmerksam auf die dabei stattfindende Entwicklung eines Gases; er handelt davon unmittelbar nach der Besprechung, daß ein Gas bei der Verbrennung der Kohlen entstehe, aber ich finde keine Stelle bei ihm, worin er diese beiden Gase ausdrücklich als einerlei Körper bezeichnet. Die Benennung spiritus sylvestris geht bei ihm auf sehr verschiedene Gase (vergl. Theil I, Seite 121 f.); das bei dem Verbrennen von Kohlen entstehende Gas nennt er specieller gas carbonum, das bei der Weingährung sich entwickelnde gas vinorum. Dagegen macht er die richtige Bemerkung, bei der (geistigen) Gährung werde etwas verflüchtigt, was ohne Gährung sich als Kohle zeigen könne (fermentum volatilizat, quod alias in carbonem mutatur); bestimmt erklärt er, das gas vinorum sei von dem Weingeist gänzlich verschieden; er selbst habe früher, autoritate scriptorum ignorantum delusus, an die Identität beider Körper geglaubt, aber er habe sich durch Experimente von der Verschiedenheit derselben überzeugt. Er drückt sich, aber undeutlich, so über die Gährung aus,

Van Helmont's Ansichten.

Beachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases.

Gährung.

als ob aus dem Ferment in die gährungsfähige Masse etwas einem Samen Vergleichbares übergehe, in dessen Entwicklung die Gährung bestehe; imago fermenti impraegnat (die gährungsfähige) massam semine, ist der Abschnitt seines Werkes überschrieben, wo er vorzüglich von der Gährung handelt.

Später, 1664, untersuchte Wren das bei der Gährung sich entwickelnde Gas, und fand, daß es, ähnlich dem aus Weinsteinsalz mit Säure gewonnenen, absorbirbar durch Wasser ist (vergl. Theil III, Seite 180 f.). Weniger die Bildung eines Gases, als die Mitwirkung der atmosphärischen Luft oder eines in derselben enthaltenen Körpers berücksichtigte Mayow, welcher in seinem Tractate de Sal Nitro et Spiritu nitro-aëreo (1669; vergl. Theil III, Seite 191 ff.) auch über den Einfluß des von ihm in der Luft angenommenen salpeterartigen Bestandtheiles auf die Gährung handelt.

Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß.

Seine Darstellung wird dadurch undeutlich, daß er geistige Gährung, Essiggährung und Fäulniß in Eins zusammenwirft, und was er in einer Beziehung Richtiges sagt, ist oft in anderer Hinsicht irrig. So meint er, bei jeder Gährung sei die Mitwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr des spiritus nitro-aëreus aus ihr, nothwendig, und stützt diese Behauptung auf Beobachtungen über die Fäulniß und die Mittel, diese abzuhalten. (Quando rerum corruptio a calido humidoque extraneis instituitur, motus intestinus a particulis nitro-aëreis ab aëre suggestis praecipue efficitur. — — Hinc ea, quae spiritum nitro-aëreum excludunt, res a corruptione vindicant; quae ratio est, quod vegetabilium fructus, uti etiam carnes butyro coopertae, a putredine diu praeserventur.)

Unterscheidung der Fermentation und der Effervescenz. — Sylvius de le Boë.

Auf die Unzulässigkeit der Ansicht, das Aufbrausen der Säuren und (kohlensauren) Alkalien gehöre unter die Gährungserscheinungen, machte zuerst Sylvius de le Boë in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo (1659) aufmerksam, wo er behauptete, bei der eigentlichen Gährung gehe eine Zerlegung, bei der Effervescenz der Säuren und Alkalien aber eine Verbindung vor sich. Effervescentia ex spiritus acidi et salis lixiviosi, aliusve subjecti cujusvis fixum salem concludentis, concursu orta toto caelo differt a fermentatione. Hujus namque finis est partium misti ad faciliorem sui segregationem dispositio per salini earundem vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidi cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsis conjunctio.

Die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung sah auch N. Lemery in sei-

Gährung. N. Lemery's Ansichten.

nem Cours de chymie (1675) ein, ob er gleich Fermentation und Effervescenz manchmal noch verwechselt. Nachdem er die letztere abgehandelt hat, sagt er: La fermentation qui arrive à la paste, au moust, et à toutes les autres choses semblables, est differente de celle dont nous venons de parler, en ce qu'elle est bien plus lente; elle est excitée par le sel acide naturel de ces substances, lequel se dégageant et s'exaltant par son mouvement, rarefie et éleve la partie grossière et huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit soulever la matière. La raison pour laquelle l'acide ne fait point fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont composées de parties pliantes qui cédent à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céderoient à des aiguilles qu'on pousseroit dedans. Ainsi il me semble, qu'on pourroit admettre deux sortes de fermentation; une qui seroit de l'acide avec l'alcali, et on l'appelleroit effervescence, et l'autre qui seroit lors que l'acide rarefie peu à peu une matière molasse comme la paste, ou claire et sulphureuse comme le moust, le sydre et tous les autres sucs de plantes: on nommeroit cette dernière sorte, fermentation. Was nach Lemery's Meinung bei der geistigen Gährung eigentlich vorgeht, ergiebt sich aus folgender Stelle. Er bespricht, daß der ungegohrene Most nicht berausche und bei der Destillation keinen Weingeist abgebe, was beides erst nach vollendeter Gährung eintrete; pour expliquer cet effet, il faut sçavoir que le moust contient beaucoup de sel essentiel; ce sel comme volatil faisant effort dans la fermentation pour se détacher des parties huileuses par lesquelles il étoit comme lié, il les penétre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que par ses pointes subtiles et tranchantes il les ait rarefiées en esprit; cet éffort cause l'ébullition qui arrive au vin, et en même temps sa purification; car il en fait séparer et écarter les parties les plus grossières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se petrifie aux côtez du tonneau, et l'autre se precipite au fond, c'est ce qu'on appelle le tartre et la lie. L'esprit inflammable du vin n'est donc autre chose qu'une huile exaltée par des sels. Nicht so richtig, als dieses van Helmont gethan hatte, unterschied Lemery das sich bei der Gährung entwickelnde Gas von dem Weingeist, indem er beide mit demselben Namen bezeichnet; was er esprit nennt, bedeutet oft richtig den letzteren Körper, aber unrichtig wendet er es z. B. in folgender Stelle an:

Gährung. La fermentation est une ébulition faite par des esprits qui cherchent issuë pour sortir de quelque corps: car rencontrant des parties terrestres ou grossiers qui s'opposent à leur passage, ils font gonfler et rarefier la matière jusqu' à ce qu'ils en soient détachez.

Becher's Ansichten. Becher hielt die Gährung für etwas der Verbrennung Aehnliches; wie bei der letzteren (vergl. Theil III, Seite 108), so finde auch bei der ersteren eine Zertheilung Statt. Auch er glaubte, bei der (geistigen) Gährung müsse die Luft einwirken können; nur Süßes (Zuckerhaltiges) könne die (geistige) Gährung erleiden; der Weingeist entstehe erst durch die Gährung; die geistige wie die Essiggährung beruhe auf der Einwirkung salziger und schwefliger (brennbarer) Partikeln auf einander, und je nachdem die einen oder die anderen vorwalten, entstehe Essig oder Alkohol (vergl. Seite 283); endlich meinte er, der Essig könne künstlich wieder in Alkohol verwandelt werden, indem er das Aceton für identisch mit Weingeist hielt. — Weitläufig handelt Becher über die Gährung in seiner Physica subterranea (1669). Er sagt hier, die Fäulniß habe das mit der Gährung gemein, daß bei beiden Processen eine Zertheilung (rarefactio) statthabe, aber die erstere bilde verschlechterte, die letztere verbesserte Producte. Drei Arten der Gährung gebe es, intumefactio (Gasentwicklung, die bei dem Aufschwellen kranker Thiere, bei der Vermischung von Alaunsolution mit Weinsteinsalz und in ähnlichen Fällen sich zeige), proprie fermentatio (Gährung im engeren Sinne oder geistige Gährung) und acetificatio seu acescentia (Essiggährung). Die unversehrten Trauben kommen nach ihm nicht in geistige Gährung, weil die Luft keinen Zutritt hat (doch giebt er zu, außer der Gährung an der Luft, der fermentatio aperta, gebe es auch eine fermentatio clausa, bei welcher in den Getränken sich eine große Menge sylvestrium spirituum anhäufe). Die geistige Gährung werde augenblicklich gehemmt durch Zusatz von Weinsteinsalz oder Weingeist in angemessener Menge. Weiter behauptete er, Wein könne bei völligem Abschluß der Luft in Essig übergehen. Von seinen anderen weitläufigen Deductionen läßt sich nicht wohl ein Auszug geben; doch will ich hier noch die concisere Zusammenfassung seiner Ansichten mittheilen, welche sein Alphabetum minerale (1682) enthält: Sunt duae rarefactionis species, quibus natura ut duobus brachiis utitur: fermento nempe et igne, scilicet fermentatione et ustione sororibus germanis, utrisque naturae ancillis, summe necessariis. Fermentatio est particularum sulphurearum condensatarum elevatio, rare-

factio et extensio, mediante fermento et aëre. Ubi notandum: 1) Nihil in occluso fermentare. 2) Fermentationis finem esse acescentiam. 3) Nihil fermentare, quod non sit dulce. Acida enim, ut mala citrea, sal commune, nitrum non fermentantur. 4) Si fermentatio justo diutius continuet, elevari particulas salinas et praedominare sulphureis, fierique acetum. 5) Ante fermentationem non dari spiritum ardentem. 6) Reactione aceti spiritus, super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas; ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni improprie vocant. 7) Fermentatione finita tria resultant; nempe faeces, substantia media subacida, et spirituosa sulphurea inebrians.

Gährung.

Von besonderer Wichtigkeit für die Geschichte der Chemie sind Willis' und Stahl's Ansichten über die Gährung, weil sie (in der Ausbildung, die ihnen der Letztere gab) bis zum Sturze des phlogistischen Systems allgemein angenommen blieben, und weil sich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Weise, in neuerer Zeit wieder discutirt worden sind. In Willis' und Stahl's Gährungstheorien ist zuerst der Satz deutlich ausgesprochen, ein in Zersetzung begriffener Körper könne diesen Zustand auf einen anderen übertragen. In früheren Schriften wird zwar schon manchmal die Gährung als auf einer Bewegung beruhend bezeichnet, aber die genannten Chemiker nehmen zuerst an, das Ferment befinde sich in einer zersetzenden Bewegung und trage diese auf den gährungsfähigen Körper über.

Aufstellung der Ansicht, Gährung beruhe auf einer Uebertragung der Bewegung.

Willis handelt über die Gährung in seiner Diatribe de fermentatione, welche zusammen mit einer Diatribe de febribus 1659 publicirt wurde. Er behauptet darin, als die Elemente der Körper seien mit größter Wahrscheinlichkeit spiritus, sulphur, sal, aqua et terra anzusehen; ein Körper, welcher diese Elemente so enthalte, daß sie darin zu mehreren näheren Bestandtheilen vereinigt seien (ein aus heterogenen Bestandtheilen zusammengesetzter Körper), könne sich durch Gährung verändern, indem diese jene Elemente in Bewegung setze, aus den bisher bestanden habenden Verbindungen herausbringe und zu neuen vereinige. Fermentatio est motus intestinus cujusvis corporis, cum tendentia ad perfectionem ejusdem corporis vel propter mutationem in aliud. Das Ferment sei ein Körper, welcher in innerer Bewegung begriffen sei, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper, indem es diesem seine Bewegung mittheile. Plures sunt modi quibus

Willis' Ansichten.

Gährung.

fermentatio promovetur. Primus et praecipuus erit fermenti cujusdam corpori fermentando adjectio; cujus particulae cum prius sint in vigore et motu positae, alias in massa fermentanda otiosas et torpidas exsuscitant, et in motum vindicant.

Stahl's Ansichten.

Stahl hat seine Ansichten vorzüglich in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697) ausgesprochen; die wichtigsten Stellen werde ich nach der (1734 erschienenen) deutschen Uebersetzung dieser Schrift anführen. — Er behauptet, Gährung und Fäulniß seien analoge Vorgänge, und es lasse sich selbst leicht darthun, daß die Gährung nur ein specieller Fall der Fäulniß sei. Er giebt folgende Beschreibung der Gährung: »Die fermentation ist eine, durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte zusammenstoßende und reibende Bewegung unzähliger, aus Saltz, Oehl und Erde, zwar nicht aufs innigste und allerfesteste, doch in gewissem Maaße mit einander verknüpfter Theilchen, wodurch die Verbindung ihrer Grundanfänge« (Elemente) »allmählig geschwächt, ja in der That auseinandergesetzt, und durch langwieriges Untereinandertreiben verdünnt, hingegen andere aufs neue zusammenstoßende Theilchen mit einander verwickelt, und in solcher Verwickelung theils außerhalb des flüssigen Wassers verstoßen, theils aber in demselben aufbehalten werden, welche jedoch aus selbigem ebenfalls abgesondert oder abgezogen werden können. — Oder auch in weitläuftigerem Verstande: Die fermentation ist eine innerliche Bewegung, wodurch verschiedene nicht allzu fest verknüpfte Zusammensetzungen vermittelst einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen, und durch langwieriges Untereinandertreiben an einander gerieben und gestoßen werden, weßfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zusammenhanges von einander gerissen, die abgerissenen Theilchen aber durch das stete Reiben verdünnet und in eine neue und zwar stärkere Verbindung versetzet werden«. Weiter wird von dem Subjecte der Fermentation, dem (gährungsfähigen) Körper gehandelt; es wird gesagt, er müsse (aus Salz, Oel und Erde) zusammengesetzt sein, und zwar wird angenommen, er bestehe aus heterogenen kleinsten Theilchen (moleculis); als gährungsfähige Körper werden namentlich genannt die Zucker, Mehl und Milch enthaltenden. Später demonstrirt er, daß die innere Bewegung in einem Körper diesen verändern könne, und sucht an Modellen zu beweisen, wie die zusammengesetzten Molecüle eines Körpers durch einen äußeren Anstoß in ihrer Lage verändert und selbst zerlegt werden können. Seine Argumentation in einen kurzen Auszug zu bringen, habe ich vergeblich versucht. Im Allge-

Gährung. Stahl's Ansichten.

meinen geht seine Ansicht dahin, bei der gährenden Bewegung werde der ursprüngliche in einem gewissen Verhältniß aus salzigen (sauren), öligen (brennbaren) und wässerigen Partikeln bestehende Körper in mehrere andere Substanzen umgewandelt, welche dieselben Bestandtheile, aber in anderen Verhältnissen, enthalten; bei der geistigen Gährung bilde sich eine Substanz, in welcher die brennbaren Partikeln vorwalten (Weingeist), bei der sauren Gährung vereinige sich der Weingeist mit einem Ueberschuß an Säure. Den Weingeist selbst betrachtete Stahl als nicht in dem gährungsfähigen Körper präexistirend, sondern als durch die Gährung neu gebildet. — (Dafür, daß Stahl die Uebertragung der zersetzenden Bewegung von einem Körper auf einen anderen bestimmt aufgefaßt hatte, mag als Beweis hier noch eine Stelle aus seinen Fundamentis Chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis stehen, welche nebst mehreren anderen zur Erläuterung seiner Ansichten über Gährung und Fäulniß der erwähnten Uebersetzung seiner Zymotechnia beigefügt ist: »Ein Körper, der in der Faulung begriffen ist, bringet einem andern von der Faulung annoch befreyten, sehr leichtlich die Verderbung zu Wege, ja es kann ein solcher, bereits in innerer Bewegung begriffener Körper einen andern annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanen Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung hineinreissen«.)

Stahl's Anhänger hielten lange an dieser Theorie der Gährung fest; nur wurde, was Stahl als ölige Theile bezeichnet hatte, später immer als Phlogiston benannt (die Zymotechnia erschien, wie erwähnt, 1697; den Ausdruck Phlogiston führte Stahl's Specimen Becherianum 1702 in häufigeren Gebrauch ein). Kunkel scheint zwar nicht ganz einverstanden mit diesen Ansichten gewesen zu sein; Stahl's Zymotechnia kam mehrere Jahre vor seinem Tode heraus, und er kannte sie auch wohl, als er in den letzten Jahren seines Lebens das Laboratorium chymicum schrieb, aber er meint darin, »daß bishero keiner gelebt, und noch zur Zeit nicht lebet, auch nimmer kommen wird, der das Punctum Fermentationis recht accurat treffen sollte«. Uebrigens erwähnt hier Kunkel noch, daß die Gährung durch Zusatz von Säure, namentlich Schwefelsäure, oder Weingeist gehemmt werde. — Boerhave stimmt mit Stahl darin überein, daß er die Gährung als auf einer inneren Bewegung beruhend ansieht; er spricht in Hinsicht auf diese Erscheinung mehr von dem Effect als von dem Vorgang selbst. Seine Definition der Gährung ist: Fermentationis nomine intelligam motum intestinum, excitatum in Vegetabilibus, quo haec ita

Boerhave's Ansichten.

Gährung.

mutantur, ut liquor, in destillatione inde primo vi ignis assurgens, sit acer, aquae miscibilis, calidi aromatici saporis, in igne olei instar inflammabilis, tenuis, volatilis; vel acer, acidus, ignem exstinguens et flammam, minus volatilis, tenuis. Er unterscheidet zwei Arten der Gährung, die geistige und die saure; er behauptet, wahre Gährung habe nur bei vegetabilischen Substanzen Statt, bei animalischen nur Fäulniß, welche indeß auch auf einer inneren Bewegung beruhe.

Erst 1776 wagte ein Chemiker, Stahl's Ansichten über die Gährung offen zu bestreiten. Für mehrere Körper, welche man früher als durch chemische Processe neu erzeugt betrachtet hatte, suchte man damals zu zeigen, daß sie dabei nur abgeschieden werden; so wurde damals allgemein anerkannt, daß bei der Verbrennung der Pflanzen das in der Asche sich findende Alkali nicht neu gebildet, sondern nur abgeschieden wird. Wiegleb nahm an der Entscheidung dieses Gegenstandes thätigen Antheil (vergl. Theil III, Seite 49), und der Erfolg, dessen er sich dabei erfreute, mag ihn veranlaßt haben, ähnliche Behauptungen in Beziehung auf die Gährung aufzustellen. In seinem »Neuen Begriff von der Gährung und den ihr unterwürfigen Körpern« (1776) suchte er die Ansicht durchzuführen, Weingeist und Essigsäure seien in den gährungsfähigen Körpern schon gebildet, als nähere Bestandtheile, aber in fester Verbindung, enthalten, und bei der Gährung werden sie nur abgeschieden. Gren und besonders Westrumb suchten ihn zu widerlegen, der Letztere durch Versuche, wonach aus ungegohrenen Flüssigkeiten durch Destillation für sich kein Weingeist und durch Destillation mit Salpetersäure Nichts, was dem Salpeteräther ähnlich sei, erhalten werde.

Wiegleb's Ansichten.

Wiegleb's Theorie fand keine Unterstützung. Dagegen richtete sich zu jener Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr auf die Gasentwicklung, welche bei der geistigen Gährung statthat. Mac-Bride hatte in seinen Experimental Essays (1764) gezeigt, daß bei der Gährung und der Fäulniß das Gas sich entwickelt, welches Black als fixe Luft genauer kennen gelehrt hatte. Cavendish bestimmte 1766, daß Zucker bei der geistigen Gährung 57 Procent (richtiger ist 51 Procent) fixe Luft liefere, welche mit der aus Marmor zu erhaltenden identisch sei.

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben.

Lavoisier stürzte bei seiner Reform der chemischen Theorie auch die Ansichten Stahl's über die Gährung; seine eigene Meinung, welche sich auf die neu gewonnene Erkenntniß der Elementarbestandtheile in den vege-

tabilischen Verbindungen stützte, publicirte er in seinem Traité élémentaire de chymie (1789). Seine Erklärung ist merkwürdig, weil sie durchweg auf Annahmen von Quantitätsverhältnissen beruht, die alle irrig sind, ohne daß die daraus gefolgerte Ansicht in gleichem Grade irrig wäre. Der absolute Alkohol war damals noch nicht bekannt, für die quantitative Zusammensetzung des Zuckers, der Essigsäure u. s. w. wurden ganz unrichtige Zahlen angenommen. Widersprüche in der Erklärung fehlen nicht; so giebt Lavoisier an, die entwickelte Kohlensäure, deren Gewicht er bestimmte, enthalte sehr viel Wasser; aber in der Berechnung findet sich dieselbe Quantität Kohlensäure als wasserfreie. Seine Berechnung ist, mit möglichster Vereinfachung der bis auf Grane angegebenen Verhältnisse:

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben.

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr=) Zucker bestehen aus 26,8 C; 7,7 H; 61,4 O.

und sollen nach einem Versuche folgende Zersetzungsproducte ergeben haben:

57,7 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 16,7 C; 9,6 H; 31,4 O.
35,3 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 9,9 C; 25,4 O.
2,5 Pfund Essigsäure, welche bestehen aus 0,6 C; 0,2 H; 1,7 O.

(Der wahre Vorgang ist:

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr=) Zucker bestehen aus 40,4 C; 6,1 H; 49,4 O.

und geben bei der Gährung:

51,6 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 26,9 C; 6,7 H; 18,0 O.
49,4 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 13,5 C; 35,9 O.)

Lavoisier meint nun, bei Vergleichung dieser Quantitäten sehe man, daß der Gehalt des Zuckers an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hinreiche, allen Alkohol, alle Kohlensäure und alle Essigsäure, welche bei der Gährung entstehen, zu bilden; es sei nicht nöthig anzunehmen, daß Wasser dabei zersetzt werde; man müsse denn glauben, Wasserstoff und Sauerstoff seien schon im Zucker als Wasser enthalten. (In Beziehung auf die Essiggährung bemerkt Lavoisier später, wo er diese Erscheinung abhandelt, richtig, hierbei trete Sauerstoff aus der Luft zu.) Nach ihm besteht die Weingährung darin, daß der Zucker, ein Oxyd, in zwei Theile getrennt werde; der darin enthaltene Sauerstoff verbinde sich mit einem Theile des Kohlenstoffes und bilde Kohlensäure; der andere Theil des Kohlenstoffes verbinde sich mit dem Wasserstoff, um eine brennbare Substanz, den Alkohol, zu erzeugen, so daß, wenn es möglich wäre, die Kohlensäure mit dem Alkohol zu verbinden, wieder Zucker entstehen müßte. Doch macht er noch einmal darauf aufmerksam, daß der Alkohol auch Sauerstoff enthalte, und diesem Sauerstoffgehalt schreibt er es zu, daß der Alkohol mit Wasser mischbar sei.

Gährung. Spätere Ansichten.

Wir können hier die ausführlichere Geschichte der Ansichten über die geistige Gährung schließen, da mit Lavoisier's Behandlung dieses Gegenstandes die Untersuchung darüber den Charakter annimmt, welchen sie jetzt noch hat, und da es nicht in unserem Plane liegt, die neueren Arbeiten hier vollständiger anzuführen Nur der späteren Meinungen wäre hier noch kurz zu erwähnen, welche Lavoisier's Ansicht entgegenstanden und jetzt nicht mehr beachtet werden. Es gehören dahin namentlich mehrere Behauptungen Fabbroni's, welche er in seiner Schrift dell' arte di fare il vino (die 1785 einen von der ökonomischen Gesellschaft zu Florenz über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis erwarb, und 1787 publicirt wurde) und in einer 1799 auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung aufstellte. Er meinte, daß in dem gegohrenen Weine der Weingeist noch nicht fertig gebildet sei, wenigstens nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern er entstehe erst bei der Destillation des Weines. Diese Behauptung stützte er darauf, daß die alkoholische Flüssigkeit, die man bei der Destillation des Weines erhalte, mit dem Rückstande vermischt eine andere Flüssigkeit bilde, als der ursprüngliche Wein gewesen sei; daß der dem Weine zugesetzte Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur davon abdestillirt werden könne, als der, welchen der Wein selbst bei dem Destilliren bilde; und endlich, daß man aus Wein durch Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Alkohol abscheiden könne, außer aus altem Wein, und da nur wenig. Auch Berthollet äußerte sich in seiner Statique chymique (1803) in diesem Sinne, und meinte, der Alkohol habe in dem Weine noch keine isolirte Existenz, sondern dieser sei, abgesehen von dem Weinstein und darin enthaltenen Säuren, ein homogener Körper, aus welchem sich erst bei dem Erhitzen Weingeist bilde. Brande (1811) und Gay-Lussac (1813) bewiesen hiergegen die Präexistenz des Alkohols in dem Weine vor der Gährung. Früher hatte Fabbroni geglaubt, die Weingährung beruhe auf der Einwirkung von Pflanzensäuren auf den Zucker des Mostes. Später betrachtete er als das Ferment bei der Weingährung eine vegetabilisch-animalische Materie (den Kleber), meinte aber, die Gährungsproducte stammen nicht allein von dem Zucker, sondern auch wesentlich von dem Ferment; der Kohlenstoff des Klebers liefere mit dem Sauerstoff des Zuckers die Kohlensäure und der desoxydirte Zucker bilde mit dem Wasserstoff und dem Stickstoff des Klebers den Wein. Die schon von Lavoisier ausgesprochene Ansicht, daß die bei der geistigen Gährung auftretenden Producte wesentlich nur aus den Be-

standtheilen des Zuckers gebildet werden, vertheidigten zunächst wieder Gay-Lussac und Döbereiner.

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Ueber die Entdeckung des Aethers findet man sehr verschiedene Angaben; bald soll Raymund Lull im 13., bald Basilius Valentinus im 15., bald Valerius Cordus im 16., bald Frobenius im 17. Jahrhundert ihn entdeckt haben. Es läßt sich nicht leugnen, daß höchst wahrscheinlich Raymund Lull bereits Weingeist mit Schwefelsäure behandelt hat, aber des Aethers geschieht doch bei ihm keine irgend deutliche Erwähnung. In seiner Epistola accurtationis lapidis benedicti, welche er an den König Robert von Schottland schrieb, sagt er: Habeas vitrioli bene lucidi, et optimi cinnabrii in aequali pondere, et insimul miscendo optime tere, et in sole desicca sic, quod tibi videatur, quod tota aquositas exibit, sic exiverit. Tunc projice intus aquam tuam (Weingeist, von dessen Bereitung er vorher gesprochen hat) et distilla lento igne in principio, et in fine forti, ut moris est in aqua philosophorum acuta, et tunc spiritus quintae essentiae vitrioli et cinnabrii, quae principaliter constituunt lapidem mineralem, miscentur et conjungentur cum spiritu quintae essentiae aquae ardentis, qui spiritus est anima lapidis vegetabilis, ut tibi notum est. Et hoc continua usque ad decem vices, puta a quinta incipiendo. Et sic cum istis corporibus continua distillationes quinquies. Diese letzteren Angaben scheinen mir bedeuten zu sollen, man solle die Destillation immer wieder mit neuen Materialien wiederholen, nicht aber, man solle das Destillat der ersten Operation wieder destilliren; Lull konnte nach diesen Angaben eine Mischung erhalten, worin sich Weingeist und Schwefelsäure befanden, aber keine Aussage findet sich bei ihm, die zunächst auf Aether hinwiese. Auch bei Basilius Valentinus kommen Stellen vor, welche zeigen, daß er Weingeist mit Schwefelsäure behandelte, meist mit Zusatz noch anderer Substanzen. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« wird das Vitriolöl als rother Spiritus aus dem Vitriol bezeichnet; weiter heißt es: »So das Gold im Geist des gemeinen Saltzes zerbrochen und geistlich gemachet wird, durch die Distillirung, und sein Schwefel ihm benommen, und dem rothen Spiritu nach seinem gewissen Gewichte zugefügt wird, daß er sich solviren möge,

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

alsdann putrificiret eine Zeitlang mit Spiritu vini ihm zugesetzt, weiter digerirt gelinde, und so öfter davon abgezogen, bis nichts mehr im Grunde bleibet, so kannst du ein aurum potabile machen. Merck aber, daß der rothe spiritus von seiner Schärfe muß corrigiret und in eine Süße gebracht werden, subtil durchdringend, liebliches Geschmacks und an Geruch wohlriechend.« In seiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« lehrt er die Bereitung des Vitriolöls, und sagt dann: »Dieses Oels nimm eine Mark, geuß darzu zehn Loth spiritus vini, der aufs höchste ist gebracht worden, und distillire es durch eine gläserne Retorte zusammen herüber, wenn das geschehen, so geuß neuen spiritum vini darzu, auch zehen Loth, und distilliers wohl vermacht herüber, das thue auch zum dritten mahl, also daß dreißig Loth spiritus vini zu einer Mark Oels kommen«. Von dem Destillat sagt er nichts; als Resultat der Arbeit soll ein »praeparirtes Oel« herauskommen, womit er nur den Rückstand gemeint zu haben scheint. Von diesen Stellen wurde namentlich die erstere zum Beweise angeführt, daß schon Basilius etwas über den Aether gekannt habe. — Eine Mischung von Weingeist und Aether war vielleicht die Arznei, welche Paracelsus unter dem Namen des spiritus vitrioli ant-epileptici anpries, und die er in seinem Tractat von natürlichen Dingen also machen lehrt: »So ist das mein Proceß, daß der spiritus vini werde in dem Vitriol imbibiret, nachfolgend destillirt, wie ich angezeigt habe, von den feuchten und trocknen spiritibus«. Wie seine Anhänger diese Stelle später auslegten, ergiebt sich aus Pezoldt's unten anzuführender Bereitung der genannten Paracelsischen Arznei.

Eine bestimmtere Kenntniß des Aethers veranlaßte indeß zuerst Valerius Cordus, ein deutscher Arzt, welcher 1544 auf einer Reise in Italien starb. Die Vorschrift zur Bereitung des Aethers veröffentlichte nach desselben hinterlassenen Papieren Conrad Geßner, in dem Thesauro Euonymi de remediis secretis (1552) und in einer Abhandlung de artificiosis extractionibus, de destillatione oleorum, de destillatione olei chalcanthi (1561); sie wurde in die späteren Ausgaben der von Valerius Cordus auf Verlangen des Nürnberger Rathes ausgearbeiteten (1535 zuerst publicirten) ersten deutschen gesetzlichen Pharmakopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeschaltet. Hiernach sollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeistes und Vitriolöles während zweier Monate digerirt, und dann im Wasser- und Aschenbade abdestillirt werden; das

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Destillat bestehe aus zwei Flüssigkeiten, deren obere abgesondert und als das oleum vitrioli dulce verum aufbewahrt werden soll. Es erwähnten zwar später mehrere Chemiker dieses Präparats, z. B. Libavius in seiner Alchymia (1595; Spiritus vitrioli acidus vel oleum colcotarinum figitur cum vini spiritu, crebro circulando et abstrahendo donec in dulce oleum mutetur), Oswald Croll in seiner Basilica chymica (1608), Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675; Quod in spiritu vini pars sulphurea a spirituosa distinctà fuerit, hoc experimento didici: Rec. spiritus vitrioli [Vitriolsäure] acerrimi ℔β., spiritus vini rectificati ℔j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneus videtur] avocato, crassamentum nigrum copiosum in fundo remaneat; spiritus hic capiti mortuo reaffundatur et duabus vel tribus cohobiis destillatio repetatur; demum habebis duos distinctos liquores immiscibiles, videlicet unum acido-spirituosum inferius subsidentem, et alterum limpidissime oleosum, supernatantem, qui procul dubio vini pars sulphurea pura putaque est, separata et per se manens, dum pars spirituosa sali acido connubit; am Rande wird die ölartige [mit Wasser nicht mischbare] Flüssigkeit als sulphur sive oleum vini bezeichnet) u. A.; aber bald verlor sich die Kenntniß desselben fast gänzlich, so daß Stahl in seiner Dissertatio de elogiis vitrioli (1716) meinte, es könne sich gewiß Niemand rühmen, ein süßes Oel aus Vitriolsäure darzustellen, womit sich doch Paracelsus so sehr gebrüstet habe. Wenig trug auch zur chemischen Kenntniß des Aethers die Verbreitung seiner Mischung mit Weingeist bei (ein »Unterricht vom Gebrauch des Balsami liquidi und liquoris anodyni mineralis« erschien schon 1706), die zuerst ein Haller Apotheker Martmeyer unter dem letzteren der eben angeführten Namen oder als Panacea vitrioli verkaufte, und welche auf Fr. Hoffmann's Empfehlung und unter seinem Namen (liquor anodynus Hoffmanni oder Hoffmann'sche Tropfen) viel gebraucht wurde. Die Bereitung dieser Arznei blieb nämlich längere Zeit Geheimniß; wenig beachtet wurde die Vorschrift, welche A. F. Pezoldt 1719 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher für die Darstellung des spiritus vitrioli antepileptici Paracelsi et peculiaris sulphuris vitrioli anodyni gab. Paracelsus' oben angegebene Vorschrift führte dieser so aus: Man solle calcinirten Vitriol mit Weingeist tränken, und dann destilliren, zuerst gehe der Weingeist, dann die Schwefelsäure über; es verbreite sich dabei ein schwefliger Geruch; das Destillat solle man

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

mit dem dritten Theile des rückständigen Colcothars nochmals destilliren; hac encheiresi impetratur spiritus volatilis penetrans, odore grato vinum malvaticum vel hispanicum aemulans.

Eine genauere Kenntniß des Aethers wurde aber erst dann wieder erlangt, als man ihn isolirt und nicht mit Weingeist vermengt darstellte, und als charakteristisches Kennzeichen beobachtete, daß er sich nicht mit Wasser mischt. Es lenkte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders wieder auf dies Präparat, als in den Philosophical Transactions für 1730 ein Aufsatz von August Siegmund Frobenius (of a Spiritus aethereus) erschien, in welchem die Eigenschaften eines ätherischen Körpers angerühmt wurden, ohne daß über die Bereitung des letzteren etwas mitgetheilt worden wäre. Es wird hier gesagt, der ätherische Körper verfliege an der Luft, aber unter der Glocke der Luftpumpe erhalte er sich und bilde keine Blasen; auf die Haut gebracht, verursache er Kälte; er brenne auf Wasser; er löse vegetabilische und animalische Stoffe, und ziehe das Gold aus der Goldauflösung an sich; er sei nicht corrosivisch, mische sich nicht mit sauren noch mit alkalischen Flüssigkeiten, und sei die leichteste aller Flüssigkeiten. — Gewiß ist, daß der Verfasser dieses Aufsatzes ein Deutscher war; Einige behaupten, der Name Frobenius sei nur ein angenommener gewesen, aber dies scheint nicht der Fall zu sein, da der fragliche Chemiker unter diesem Namen mit mehreren anderen Gelehrten, namentlich mit St. F. Geoffroy, in Correspondenz stand, und der Familienname Frobenius in Deutschland vor jener Zeit vorkommt (es gab mehrere Gelehrte dieses Namens). In einer Nachschrift zu Frobenius' Aufsatz gab Hanckwitz einige Aufklärung über die Bereitung des Aethers; es scheint hiernach, als ob Frobenius seinen Aether in Hanckwitz' Laboratorium bereitet habe, und zwar nach Angaben Newton's (dieser war 1727 gestorben), welche Hanckwitz zur Disposition standen. Der Letztere sagt nämlich, als Frobenius in seinem Laboratorium mit der Darstellung des Aethers beschäftigt gewesen sei, habe er wissen wollen, was Newton darüber gesagt habe, und es habe sich gefunden, daß dieser Schwefelsäure und Weingeist angewandt habe. Doch weiche der ätherische Weingeist Frobenius' von dem Newton's hinsichtlich der Darstellung ab. Dieser werde aus gleichen Theilen nach dem Maaß und nicht nach dem Gewicht bereitet; die obere Schicht werde von der unteren nicht brennbaren durch einen Trichter getrennt; die letztere weggeworfen, die erstere bei gelinder Wärme aus einer Retorte destillirt, und

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

zu dem Destillat Alkali gesetzt, wo der Aether oben aufschwimme. Frobenius selbst that Alles, was er konnte, um die Bereitungsmethode des Aethers geheim zu halten, aus dessen Verkauf er und Hanckwitz ein Gewerbe machten; so schickte er 1730 vier Fläschchen davon an St. F. Geoffroy, und legte ein kurzes Manuscript bei, worin er die Eigenschaften des neuen Körpers rühmte, und wo er am Schluß über die Bereitung desselben sagte: Paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis. — Als Frobenius der Londoner Royal Society seine erste Mittheilung (1730) über den Aether gemacht hatte, war von ihm auch eine Beschreibung seines Darstellungsverfahrens beigelegt worden, die man aber seinem Verlangen gemäß nicht publicirte; es geschah dies nach seinem Tode in den Philosophical Transactions für 1741 durch Cromwell Mortimer. Zu jener Zeit stellte Frobenius den Aether dar, indem er gleiche Theile Vitriolöl und höchstrectificirten Weingeist allmälig in einer gläsernen Retorte mischte, und bei gelinder Wärme (während dreier Tage) überdestillirte. Das Destillat sollte so oft wieder zurückgegossen und auf's Neue destillirt werden, bis die Flüssigkeit in der Vorlage in zwei Schichten getheilt erscheine. So weit, sagte er, sei der Proceß auch Newton bekannt gewesen. Im Jahre 1740 legte er bei der Societät noch zwei Vorschriften zur Bereitung des Aethers nieder. Nach der zuletzt übergebenen sollen gleiche Gewichte Vitriolöl und Alkohol gemischt und so langsam destillirt werden, daß man zwischen je zwei fallenden Tropfen des Destillates 5 oder 6 zählen könne. Die Vorlage müsse gewechselt werden, so bald sich der dem Majoran ähnliche Geruch in einen sauren verwandle. Wenn der Aether übergegangen, und die Retorte erkaltet sei, so könne man zu dem Rückstande die Hälfte des ursprünglich angewandten Weingeistes zusetzen, und wieder destilliren, und damit so lange fortfahren, als man noch Aether erhalte, und bis der Rückstand in der Retorte ganz zu Kohle geworden sei. Dem abgeschiedenen Aether solle man flüchtiges Laugensalz zusetzen, bis kein Aufbrausen mehr erfolge, und dann im Wasserbade rectificiren.

Zu der Zeit, wo diese letztere Veröffentlichung Statt hatte, war übrigens die Bereitung des Aethers schon ziemlich allgemein bekannt. Bald nach dem Erscheinen der ersten Aufsätze von Frobenius und Hanckwitz (1730) beschäftigten sich damit in Deutschland Stahl (in seinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC, 1731), Fr. Hoffmann (in einer

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Diatribe de acido vitrioli vinoso, 1732) und Pott (in einer Dissertatio de acido vitrioli vinoso, 1732). Sie beschrieben die Erscheinungen, welche sich bei der Darstellung dieses Präparates ereignen, genauer; Hoffmann rieth, den Aether zu weiterer Reinigung von anhängender Säure über Alkali zu rectificiren, Pott, das Destillat zu fractioniren, damit nicht der zuerst übergehende Spiritus von dem später sich bildenden Aether auflöse. In Frankreich beschäftigten sich zunächst damit Duhamel und Grosse (ihre Abhandlung findet sich in den Pariser Memoiren für 1734). Irregeführt durch die mysteriösen Angaben Frobenius', versuchten sie zuerst den Aether aus ätherischen Oelen darzustellen; ihrer Angabe nach sollte man es für unmöglich halten, daß man nach den früheren Nachrichten hätte vermuthen können, der Aether werde aus Weingeist und Vitriolöl dargestellt, und Grosse und St. F. Geoffroy werden als die Chemiker genannt, welche ganz selbstständig auf die Idee gerathen wären, der Aether möge sich wohl aus Alkohol und Vitriolöl bereiten lassen. Grosse wandte, um den Aether aus dem Destillat vollständiger zu gewinnen, einen Zusatz von Wasser an und rectificirte bei gelinder Wärme, was sich hier abschied. Auch Hellot arbeitete über diesen Gegenstand, und publicirte in den Pariser Memoiren für 1739 eine Abhandlung darüber. Sehr vollständig handelte über die Darstellung des Aethers Baumé in seiner Dissertation sur l'éther (1757). Daß dieser Körper in 10 Theilen Wasser auflöslich ist, wurde 1758 durch den Grafen von Lauraguais bekannt. Daß man den Rückstand von der Aetherbereitung zur Aetherificirung von frischem Weingeist benutzen könne (was schon Frobenius gewußt hatte, und was in Deutschland inzwischen von mehreren Chemikern vorgeschrieben worden war), zeigte besonders Cadet 1774; die Einführung dieser Methode erniedrigte den Preis des Aethers bedeutend (in einer Discussion zwischen Cadet und Baumé, welcher Letztere des Ersteren Darstellungsart kritisirte, gab jener an, Baumé verkaufe die Unze Aether zu 12 Livres, er zu 40 Sous). — Ganz reinen Aether, durch die Anwendung von Chlorcalcium, darzustellen, lehrte Lowitz 1796.

Benennungen.

Der Aether heißt bei Valerius Cordus und den nächstlebenden Chemikern oleum vitrioli dulce, bei Willis oleum oder sulphur vini, bei Fr. Hoffmann, Pott u. A. acidum vitriolicum vinosum; Hoffmann erklärte sich auch mit der Benennung spiritus vini vitriolatus einverstanden. — Die Benennung Aether findet sich schon ziemlich frühe in chemischen

Aether. Benennungen.

Schriften; nach der älteren Ansicht über das Weltgebäude ist die Atmosphäre von einer noch feineren Flüssigkeit, als die Luft, von dem Aether, umgeben; daher die Bezeichnung Aether für jede sehr durchdringende leichtflüchtige (nach oben strebende) Substanz, namentlich den starken Weingeist. So wird in Cardanus' Opusculis artem medicam exercentibus utilissimis (1559) ein siebenmal rectificirter Weingeist als Aether bezeichnet, und Libavius sagt in seiner Alchymia (1595), man solle den Weingeist rectificiren, donec aetheris purissimi instar pelluceat. Diese Benennung in der jetzt gebräuchlichen Bedeutung zu brauchen, gab zuerst Frobenius (1730) Anlaß, welcher den Aether spiritus aethereus nannte. Schon um 1734 war dafür die kürzere Bezeichnung Aether im Gebrauch, zunächst in Frankreich; oft wurde damals auch die fragliche Substanz als liquor oder aether Frobenii bezeichnet. — Die Bezeichnung Naphtha (welche eigentlich auf Steinöl geht) wurde um dieselbe Zeit auch dem Aether, seiner Leichtentzündlichkeit wegen, beigelegt. Als man noch andere Aetherarten kennen lernte, wurde der mittelst Schwefelsäure dargestellte als Vitriol- oder Schwefeläther oder Vitriol- oder Schwefelnaphtha bezeichnet.

Darstellung des Aethers mittelst anderer Substanzen.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf den Weingeist untersuchte schon Scheele; in seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, daß die Phosphorsäure mit Weingeist keinen Aether bilde. Lavoisier bemerkte in seiner zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorsäure (welche in den 1784 publicirten Schriften der Pariser Akademie für 1781 enthalten ist), bei der Destillation der Phosphorsäure mit Alkohol habe er zuweilen einen Aethergeruch wahrgenommen, ohne daß er indeß jemals auf diese Art einen einzigen Tropfen Aether für sich habe darstellen können. Ebenso behauptete Cornette, in den (1785 publicirten) Schriften derselben Akademie für 1782, durch öfteres Abziehen des Alkohols über Phosphorsäure erhalte man einen dem Aether näher kommenden Geist. Westrumb versuchte 1783, Phosphorsäure und Braunstein auf Weingeist einwirken zu lassen, und gab an, eine geistige Flüssigkeit von verändertem Geruche, aber keinen Aether erhalten zu haben. Man glaubte damals allgemein, wenn es gelinge, mit Phosphorsäure einen Aether darzustellen, so müsse dieser Phosphorsäure in sich enthalten, wie man ja damals in jedem Aether einen Gehalt an der Säure, mittelst deren er bereitet worden, annahm; in der That hatte Guyton de

Darstellung des Aethers mittelst anderer Substanzen, als Schwefelsäure.

Morveau in seinen Elemens de chymie (1778) behauptet, bei der Destillation von Phosphorsäure mit Weingeist werde ein Theil der ersteren mitverflüchtigt. Der Apotheker Boudet zu Paris gab 1800 an, das bei der Erhitzung von Phosphorsäure und Weingeist später übergehende Destillat liefere bei der Rectification eine Flüssigkeit, welche sich nicht vollständig mit Wasser mische und ein wahrer Aether sei. Ueberzeugender bewies Boullay 1807, daß sich ein Aether bildet, wenn man Weingeist allmälig zu erhitzter Phosphorsäure treten läßt; er glaubte, unter allen Aetherarten komme der so dargestellte dem Schwefeläther am nächsten, und Fourcroy und Vauquelin, welche von dem Pariser Institute zur Berichterstattung über diesen Gegenstand aufgefordert worden waren, erkannten Boullay's Phosphoräther und den Schwefeläther als identisch. 1811 entdeckte Boullay die Darstellung des Aethers mittelst Arseniksäure, die mittelst Fluorborongas Desfosses 1821, nachdem schon Gay-Lussac und Thénard in ihren Recherches physico-chimiques (1811) die Möglichkeit dieser Bildung bei der Erkenntniß, daß das Fluorborongas in Berührung mit organischen Materien Wasserstoff und Sauerstoff aus diesen zu Wasser zusammentreten lasse, vorausgesagt hatten. Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Chlorzink entdeckte Masson 1838.

Ehe wir über die früheren Ansichten hinsichtlich der Entstehung und der Constitution des Aethers berichten können, müssen wir noch die Bekanntwerdung einiger anderen Aetherarten betrachten. Früher betrachtete man alle Aether, aus welcher Säure mit Alkohol sie auch dargestellt sein mochten, als analoge Körper; wir müssen deshalb die Ansichten über den eigentlichen Aether und über die zusammengesetzten Aetherarten in dem Folgenden in Einem Zusammenhange besprechen.

Salpeteräther.

Als den ersten Entdecker des Salpeteräthers findet man häufig Raymund Lull genannt, und zum Beweise wird sich auf eine Stelle in seinen Experimentis bezogen, wo er die Vorschrift giebt, gleiche Gewichtstheile calcinirten Vitriol, Salpeter und entwässerten Alaun mit halb so viel calcinirtem Weinstein und Zinnober zu mischen, und mit Weinstein zu destilliren; bei dem Destilliren soll erst schwache, dann allmälig immer stärkere Hitze gegeben werden; das Destillat soll noch einmal über dieselben festen Substanzen abgezogen, und dies Verfahren einigemal wiederholt werden.

Salpeteräther.

Habebis aquam mineralem physicam, meint Lull, sive menstruum foetens cum sua forma; haec aqua potestatem habet calcinandi, ac eodem tempore solvendi omnia metalla, cum conservatione formae vegetativae. Von etwas, was Salpeteräther sein könnte, ist hier keine Rede. Daß Salpetersäure sich mit Weingeist heftig erhitzt, wußte zwar Lull, aber den Salpeteräther, der sich dabei bildet, ließ er weggehen; er sagt in seinem Testamento novissimo, nachdem er die Bereitung der Salpetersäure gelehrt hat: Divide illam (aquam fortem) in duas partes, unam partem serva pro calcinatione corporum perfectorum, aliam autem partem pondera, et si fuerit lib. j. pone lib. j., vel dimidiam quod sufficiet, aquae vitae summe rectificatae et acutae cum sale tartari vel vini, quod melius est. Et teneas vas in manibus, et non ponas in terra, vel alio loco, donec cessaverit furor. Et est commixtio vegetabilis cum minerali; sigilla cum cera et permitte per diem; postea in B (balneum?) pones per duos dies, et destilla deinde in cinere. Et habebis aquam limpidam et clarificatam, et ponderosam. Mehr als nur die heftige Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist kannte vielleicht Basilius Valentinus, welcher in dem Triumphwagen des Antimonii sagt: »So man spiritum vini in Scheidewasser geußt, so geschicht eine große Entzündung, und will keine Natur die andere leichtlich zum Vertrag annehmen, wer sie aber in der Distillation uniren, conjugiren und vereinigen kann, nach rechtem philosophischen Gebrauch, der kann in vielen Dingen noch wohl etwas würkliches mit ihnen ausrichten«. Bei den Jatrochemikern kam ein Mittel, welches eine durch Weingeist veränderte Salpetersäure sein sollte, in häufigen Gebrauch, als spiritus nitri dulcis oder dulcificatus. Aber bei der Darstellung desselben ließ man immer den Salpeteräther weggehen, und suchte den versüßten Salpetergeist aus dem, was nach der Einwirkung beider Flüssigkeiten bleibt, durch Destillation zu gewinnen, oder betrachtete dieses nach der Mischung von Salpetersäure und Weingeist und nach der heftigen Einwirkung Zurückbleibende geradezu als versüßten Salpetergeist (das letztere that namentlich N. Lemery in seinem Cours de chymie). — Hugens und Papin zeigten in den Philosophical Transactions für 1675, daß bei der Mischung von Salpetersäure und Weingeist unter der Glocke der Luftpumpe eine elastische Flüssigkeit sich bildet, und Boyle in seiner Schrift: The aërial Noctiluca (1680), daß die hierbei sich entwickelnde Luftart entzündlich ist. Auf die Bildung einer bei der Mischung von Salpetersäure

Salpeteräther. und Weingeist aufschwimmenden Flüssigkeit machte zuerst Kunkel in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) aufmerksam. Diese Entdeckung wurde damals nicht beachtet; die Erscheinung selbst zu beobachten, bot sich auch immer weniger Gelegenheit, da man zu jener Zeit anfing, den salpeterätherhaltigen Weingeist durch Destillation von wenig Salpetersäure mit vielem Weingeist darzustellen. Fr. Hoffmann schreibt in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum 1722 vor, auf 1 Theil Säure wenigstens 5 bis 8 Theile Weingeist zu nehmen, während man früher meist gleiche Gewichtstheile beider Substanzen auf einander einwirken ließ. Zunächst machte auf den eigentlichen Salpeteräther Navier, Arzt zu Chalons sur Marne, wieder aufmerksam; er hatte zufällig bei dem Mischen von Salpetersäure und Weingeist einen ätherischen Geruch wahrgenommen, und als er gleiche Volume beider Flüssigkeiten mischte, und das Gefäß sogleich verschloß, schwamm nach 10 Tagen ein ätherisches Oel oben auf. Diese Wahrnehmung theilte er 1742 durch Duhamel der Pariser Akademie mit; die entstehende Flüssigkeit wurde als eine dem Frobenius'schen Aether sehr nahe kommende bezeichnet. Dieselbe Beobachtung veröffentlichte 1746 G. H. Sebastiani in seiner Dissertatio de nitro, ejus relationibus et modo cum ejus acido oleum naphthae parandi, und zwar, wie namentlich von R. A. Vogel in dessen Institutionibus Chemiae (1755) versichert wird, ohne von Navier's Versuche etwas zu wissen. — Der Methode, in einem hohen Gefäße Salpetersäure, Wasser und Weingeist über einander zu schichten, wo sich bei der allmäligen Mischung Salpeteräther bildet, bediente sich Black 1769; nach einem Dr. Fischer, durch welchen diese Darstellungsweise in Deutschland hauptsächlich bekannt wurde, nannte man sie auch oft die Fischer'sche. Der Navier'schen Darstellungsweise näherte sich wieder Tielebein in Schwerin, welcher 1782 als die beste Bereitungsart angab, starke Salpetersäure und Weingeist in der Kälte in einem sogleich zu verschließenden Gefäße zu mischen, und den sich bildenden Aether zu scheiden. Dieser Vorschlag gab zur Veröffentlichung einer Menge von Aufsätzen und zu einer lange dauernden Discussion hinsichtlich der Zweckmäßigkeit desselben Anlaß. — Daß sich der Salpeteräther auch durch vorsichtige Destillation von Salpetersäure und Weingeist darstellen lasse, zeigte zuerst G. M. G. Henkel in seiner Dissertatio de naphtha nitri etiam per ignem elaboranda (1761). Die vielen einzelnen Vorschriften zur Bereitung dieses Präparates können hier nicht alle aufgezählt werden.

Salzäther.

Angaben, welche mit der Bereitung des Chloräthyls in Verbindung stehen, finden sich schon bei Basilius Valentinus. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« schreibt er: »Dieses sag ich euch, da der Geist des gemeinen Saltzes mit dem spiritu des Weines vereinigt, und zum drittenmahl mit ihm übergezogen wird, so wird er süsse und verlieret seine Schärfe«. In dem vierten Buche seines letzten Testamentes, wo er die »Handgriffe« abhandelt, sagt er: »Nimm einen guten spiritum salis, der wohl dephlegmirt und keine Wässerigkeit mehr in sich hat. Dessen Recip. ein Theil, geuß darzu einen halben Theil des besten und aufs höchst gebrachten spiritus vini, der auch keine phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye, lutir einen Helm auf und zeuchs ziemlich stark mit einander über, daß nichts in fundo bleibe; was übergestiegen ist, nimm und geuß abermahl halb so viel, als es zusammen wiegt, spiritum vini darzu, und zeuchs über, etwas stärker als das erste mahl, wiegs aber und thue es zum dritten mahl, aber allemahl stärker übergezogen, thue es alsdann in einen Kolben wohl verlutirt und putrificiers zusammen einen halben Monat oder so lang bis es alles ganz süß worden, in einem ganz linden balneo, so ist der spiritus salis et vini bereitet und hat seinen schroffen Geschmack verloren, und ist geschickt zu extrahiren.« Auf die Bildung von versüßter Salzsäure bezieht sich auch vielleicht die oben (Seite 299) angeführte Stelle: »So das Gold« u. s. w. Basilius behandelte auch das Antimonchlorid mit Weingeist, giebt aber nichts an über die Veränderung, welche dieser letztere dabei erleidet; in seinem »Triumphwagen des Antimonii« lehrt er Oel aus Antimon (Antimonchlorid) mittelst Sublimat und Spießglanz zu bereiten (vergl. Seite 108 f.), und sagt dann nur: »Rectificir solch Oehl mit dem Geiste des Weins, so ist es fertig und wird blutroth, erstlich aber ist es weiß und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«.

Die Versüßung der Salzsäure (Darstellung einer Lösung von Chloräthyl in Weingeist) ist den späteren Chemikern im Allgemeinen wohlbekannt. — Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) von der starken Salzsäure, welche er durch Erhitzen des Chlorzinks erhielt (vergl. Theil III, Seite 347): »Wenn man zu einem solchen starken spiritu salis einen dephlegmirten spiritum vini geußt, und eine Zeitlang digerirt, so macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tödtet sein sal volatile, daß ein liebliches klares oleum vini oben aufschwimmt, welches das geringste

Salzäther. cordiale nicht ist«. Pott (Dissertatio de acido salis vinoso; 1739) wandte, um versüßten Salzgeist zu erhalten, Antimon- oder Arsenchlorid an. Vielen Chemikern mißglückte indeß die Darstellung des Aethylchlorids im isolirten Zustande, so daß Macquer in seinen Elemens de Chymie pratique (1751) bezweifelte, daß jemals eine wahre Salznaphtha dargestellt worden sei. G. F. Rouelle entdeckte 1759, daß bei der Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist Wasser aus dem Destillat einen leichten Aether abscheidet; diese Darstellungsmethode wurde durch den Marquis von Courtenvaux bekannt gemacht, der auch zu jener Zeit oft als der Entdecker derselben genannt wurde. Später wurde von noch mehreren Chlormetallen bekannt, daß sie bei der Destillation mit Weingeist Salzäther bilden, aber noch 1763 bezweifelte Wallerius (in seiner Dissertatio de dulcificatione acidorum) die Darstellung wahrer Salznaphtha, ebenso mehrere andere Chemiker (Westrumb bis 1797). — Wie schon der Erfurter Professor Ludolf in seiner »in der Medicin siegenden Chymie« (1749) mit gar keinem, und Baumé in seiner Dissertation sur l'éther mit sehr geringem Erfolg versucht hatten, ließ Woulfe (Philosophical Transactions für 1767) gasförmige Salzsäure auf Weingeist einwirken, und schied aus der überdestillirenden und mit Kalk rectificirten Flüssigkeit Salzäther. Nach dieser Methode das in Rede stehende Präparat sicher zu bereiten, lehrte besonders der Apotheker Basse in Hameln, nach welchem es auch öfter als Basse'scher Salzäther benannt wurde. — Daß sich aus dem Destillat von einer Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist mit Kochsalz auf Zusatz von Kalk ein Aether absondere, hatte schon Ludolf am angeführten Orte angezeigt.

Schwerer Salzäther. Das Chloräthyl unterschied man als leichten Salzäther von dem schweren Salzäther oder dem schweren Salzöl, auf dessen Bildung bei der Destillation von Kochsalz, Braunstein, Vitriolöl und Weingeist 1782 Westrumb (in Crell's Neuesten Entdeckungen in der Chemie) und Scheele (in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie) aufmerksam machten.

Essigäther. Den Essigäther entdeckte der Graf von Lauraguais; die Bereitung dieses Präparates wurde 1759 in den Schriften der Pariser Akademie veröffentlicht. Starke (durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer erhaltene) Säure bilde bei der Destillation mit Weingeist diesen Aether. Diese Angabe wurde von Einigen bestätigt, von Anderen bestritten; Scheele leugnete 1782 in den Schriften der Stockholmer Akademie, daß Essigsäure für sich mit

Weingeist diesen Aether bilden könne, aber er gab an, derselbe entstehe leicht, wenn man dem Weingeist und der Essigsäure bei der Destillation eine mineralische Säure zusetze, oder ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und einer Mineralsäure destillire. Daß die Essigsäure schon für sich den Weingeist ätherificiren könne, namentlich bei öfterer Cohobation, zeigte B. Pelletier 1786. Essigäther.

Als der Entdecker des Ameisensäureäthers wird gewöhnlich Arvidson genannt, dessen Dissertatio de acido formicarum 1777 erschien. Er sagt darin, daß bei der Destillation von Ameisensäure mit Weingeist zuerst Weingeist, dann ein in Streifen erscheinender Ameisenäther übergegangen sei; aber er scheint diesen Aether nicht isolirt erhalten zu haben, da er selbst bemerkt, die fragliche Flüssigkeit verdiene vielleicht die Bezeichnung Aether nicht, und da er kein charakteristisches Kennzeichen des Ameisenäthers (daß er z. B. auf dem Wasser schwimme) anführt. Bestimmt erhielt aber diesen Aether W. H. S. Bucholz (1782), welcher ihn aus dem Destillat von concentrirter Ameisensäure mit Weingeist durch Wasser abschied. Ameisenäther.

Savary gab in seiner Dissertatio de sale acetosellae (1773) an, die aus Sauerkleesalz durch Destillation erhaltene saure Flüssigkeit liefere mit Weingeist destillirt eine ätherische Feuchtigkeit, die auf dem Wasser schwimme. Es wurde hiernach die Existenz eines Sauerkleesalzäthers angenommen; was indeß Savary erhalten haben mochte, war offenbar kein Oxaläther. Bergman, dessen Dissertatio de acido sacchari 1776 erschien, berichtet darin, bei der Destillation von (aus Zucker mit Salpetersäure bereiteter) Kleesäure und Weingeist erhalte man ein Destillat, aus welchem sich durch Kalkwasser ein Aether abscheiden lasse. Oxaläther.

Scheele sagte in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 enthalten ist, die Benzoësäure bilde bei der Destillation mit Salzsäure und Weingeist einen Benzoëäther, aber mit Weinsteinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure gelinge es nicht, selbst nicht bei Zusatz einer Mineralsäure, Aether darzustellen. Weinsteinsäureäther hervorzubringen, bemühte sich auch Hermbstädt in demselben Jahre vergebens. Zunächst arbeitete über die mit vegetabilischen Säuren darzustellenden Aetherarten wieder Thénard, welcher 1807 die Existenz des Weinsteinsäure-, Citronensäure- und Aepfelsäureäthers ankündigte, und die Art sie zu bereiten angab. Andere Aetherarten.

Das sind die wichtigsten der früheren Arbeiten, durch welche die Existenz verschiedener Aetherarten nachgewiesen wurde. Ueber die erste Darstellung der vielen anderen Aetherarten, mit welchen später die Chemie bereichert worden ist, ein Register zu geben, scheint mir weniger nöthig. Wenden wir uns jetzt zu der Betrachtung der theoretischen Ansichten, welche man früher über die Constitution des eigentlichen Aethers und der zusammengesetzten Aetherarten hatte.

Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten. — Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers.

Die älteren Angaben über den Aether lassen kaum eine bestimmte Deutung in der Beziehung zu, ob man diese Substanz als nur aus dem Weingeist entstehend oder als einen Körper betrachtet habe, in welchen etwas aus der zu seiner Darstellung angewandten Schwefelsäure mit übergehe. Das Letztere dürfte sich aus den Bezeichnungen schließen lassen, die man dem Aether früher beilegte (oleum vitrioli dulce bei Valerius Cordus um 1540, spiritus vitrioli antepilepticus bei Paracelsus zu derselben Zeit), und aus Libav's Angabe (1595), das Vitriolöl, und nicht der Weingeist, werde bei der Aetherbereitung in ein süßes Oel verwandelt (vergl. Seite 301). Willis (1675) im Gegentheil scheint der Ansicht gewesen zu sein, der Aether sei der eigentliche brennbare (ölige oder schweflige) Bestandtheil des Weingeistes (vergl. Seite 301). Frobenius' marktschreierische Behauptung (1730), der Aether bestehe aus dem reinsten Feuer und dem subtilsten Wasser, fand weiter keine Anhänger. Dagegen gewann bald nach dieser Zeit die Ansicht vielfache Zustimmung, der gewöhnliche Aether sei eine Verbindung des Weingeistes oder eines Bestandtheils desselben mit Schwefelsäure, ähnlich wie die Verbindungen, welche man schon früher, wenn auch nicht im reinen Zustande, als versüßte Salzsäure oder Salpetersäure darstellen gelernt hatte.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert hatte die versüßte Salpeter- und Salzsäure als Verbindungen dieser Säuren mit Weingeist bezeichnet (vergl. Seite 307 und 309). Im 17. Jahrhundert bestand für diese Präparate die alte Ansicht noch unverändert; N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Versüßung der Salzsäure: Quand on dulcifie cet esprit (du sel), on le mêle avec de l'esprit de vin qui étant un soulfre, embarasse les pointes de l'acide et retient une partie de leur mouvement; und von der Versüßung der Sal-

petersäure: Quand on mêle cet esprit acide avec l'esprit de vin, qui est un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement, le volatile de l'esprit de nitre se lie à ce soulfre et il s'en fait un mélange très capable de s'enflâmer. Ebenso meint Fr. Hoffmann in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) über die Versüßung der Salpetersäure: Rationem processus hanc habet: quia nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phlegmate, est spiritus vini rectificatissimus, ideo congreditur et se intime miscet cum spiritu (nitri) hoc corrosivo, et ambo, facta conjunctione, migrant in tertium quoddam mixtum, quod resolutum in spiritu inflammabili transcendit alembicum et spiritum dulcificatum constituit.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Diese Ansicht über die Versüßung der Salpeter- und Salzsäure wurde lange beibehalten, und auf andere neu entdeckte zusammengesetzte Aetherarten angewandt; mit ihr in Uebereinstimmung stellte Guyton de Morveau 1782 in seinem ersten Versuch einer Verbesserung der chemischen Nomenclatur (vergl. Theil II, Seite 416) den Alkohol zu den Basen, weil er mit Säuren die Aetherarten bilde. Diese Ansicht wurde nach 1730 auch auf die Bereitung des Aethers übergetragen; es galt dieser als eine versüßte Schwefelsäure, als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Weingeist oder dem eigentlichen brennbaren Bestandtheil desselben; aber verschieden waren die Betrachtungsweisen in der Beziehung, ob einer dieser Körper, und welcher, in der Mischung des Aethers vorwalte. In Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732) finden sich diese verschiedenen Betrachtungsweisen gemischt ausgesprochen. Aus dem Titel ersieht man schon, daß von einer vermeintlichen Verbindung der Vitriolsäure mit Weingeist die Rede ist, aber Hoffmann giebt sogleich an, jedenfalls liefere der Weingeist den in dieser Verbindung bei weitem vorherrschenden Bestandtheil; er sagt, der Aether könne auch als spiritus vini vitriolatus bezeichnet werden, si a potiori quoad pondus denominatio sumenda est. Weiter meint er über den Aether: Ex mixtione ejus constat, quod confletur ex subtilissima combinatione acidi vitriolici, cum oleaginosa spiritus vini substantia. Quod enim acidum vitrioli, licet sub forma subtilisata, hoc compositum intret, demonstrat odor fragrans et sulphureus, mira paucitas restantis acidi vitriolici, ejusque longe volatilior, quam ante, constitutio; spiritum vinosum indicat inflammabi-

Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung.

Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung.

litas; inde prior spiritus, more communis spiritus vini, obscurius flammat, posterior ob generati magis sulphurei commercium lucidius. — — Facta cum eo (dem Aether) experimenta certiores nos reddunt, quod potissimum vitrioli acidum adeo sit larvatum, ut cum salibus alcalibus fixis et volatilibus absque effervescentia jungatur, nisi sub prima concussione parum, idque non nisi accedente diutina mora iis affricet, propter immutationem et involutionem a particulis pinguibus. Im Verlaufe seiner Untersuchung vertheidigt er die Ansicht, gewiß entstehe der Aether zum größten Theile aus dem Weingeist, wenn er auch etwas Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten sollte. Hoffmann giebt hier schon, in Uebereinstimmung mit den Ansichten, die auch Stahl hatte, eine Theorie der Aetherbildung, welche später wieder vorgebracht und längere Zeit angenommen wurde; Weingeist bestehe aus einem ölartigen Körper und Wasser (vergl. Seite 283), die Schwefelsäure ziehe das Wasser an sich, und der ölartige Körper erscheine als Aether im isolirten Zustande. Quod si mentem nostram audire cupias, equidem cum illustr. Stahlio oleum hoc (der Aether) spiritui vini potissimum originem suam debet, dum oleum vitrioli concentratum ex spiritu vinoso aquam attrahit, unde resolutum antea in isto oleum rursus ex parte coagulatur et coit in formam olei: sed firmiter quoque persuasus sum, quod ab omni partium vitriolicarum immixtione non sit penitus immune. In einer Anmerkung dazu bemerkt er noch: Quod oleum hoc (der Aether) ex potiori sui parte potius oleum vini nuncupandum sit, ex eo, ni fallor, liquet, quia spiritus vinosus ex oleo resoluto constat, quod sub hac mixtione denuo concentratur, et in oleo vitrioli nihil inflammabilis unquam demonstrari possit, unde cum oleum hoc totum inflammabile sit, necessario id ex spiritu vinoso ortum suum duxit, quamvis acidi vitriolici non modo superficiariam adhaesionem, sed et subtilisati ejusdem subtiliorem connexionem ex viribus specificis utique lubens agnoscam.

Ich habe Hoffmann's Ansichten hier weitläufiger mitgetheilt, weil sich in ihnen zwei Theorien über den Aether entwickelt und verschmolzen finden, welche nach einander bei den Chemikern angenommen waren; die eine ist, daß der Aether versüßte Vitriolsäure sei oder daß Schwefelsäure als wesentlicher Bestandtheil in seine Mischung eingehe; die andere, daß der Aether größtentheils aus dem Weingeist seinen Ursprung nehme, in der Art,

daß der aus einem ölartigen Körper, dem Aether, und Wasser bestehende Weingeist bei der Aetherbereitung in seine Bestandtheile zerlegt werde. Mit der ersteren ist die Erklärung im Einklang, welche Hellot in den Pariser Memoiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: La portion la plus volatile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de l'esprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée; ou, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion de l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet acide qu'il s'est approprié. Die meisten Chemiker von 1730 bis 1800 etwa waren derselben Ansicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwefelsäure gehe nicht in den Aether über, und dieser unterscheide sich von dem Alkohol nur durch geringeren Wassergehalt.

Hellot's Theorie der Aetherbildung.

Macquer sprach sich zuerst, in mehreren Schriften um 1750 bis 1780, für diese letztere Ansicht aus; ich will seine Erklärung der Aetherbildung hier geben, wie er sie in der Auflage seines Dictionnaire de chymie von 1778 darlegte. Weingeist unterscheide sich dadurch von den eigentlichen Oelen, daß eine größere Menge Wasser in seiner Grundmischung enthalten sei. Um je mehr man ihm von diesem Wasser entziehe, um so mehr gehen seine Eigenschaften in die eines Oeles über. Unter dem Einfluß der Wärme entziehe die Schwefelsäure dem Weingeist Wasser; es gehe bei der Destillation anfangs nur ein wasserfreier Weingeist, später aber Zersetzungsproducte des Weingeistes über. Werde dem Weingeist ein Theil von dem zu seiner Grundmischung gehörigen Wasser entzogen, so entstehe Aether, welcher ein Mittelding zwischen Weingeist und Oel sei (als ein wahres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten, hindere seine Auflöslichkeit in Wasser); entziehe die Schwefelsäure noch mehr von dem zur Grundmischung des Weingeistes gehörigen Wasser, so entstehe ein wahres Oel, das Weinöl. Der Aether sei nichts Anderes als Weingeist, welcher durch Schwefelsäure eines Theils des Wassers seiner Mischung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden sei. Zu jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es sei nicht ganz unmöglich, daß ein Theil der Vitriolsäure in die Zusammensetzung des Aethers übergehe, doch sei dies nicht erwiesen (früher erklärte er auch die Bildung des Aethers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwefelsäure in die Zusammensetzung dieses Körpers zu berücksichtigen). In Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten scheint Macquer, gleich-

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

falls zuerst, Aether, und nicht Weingeist, als mit der Säure verbunden betrachtet zu haben; wo er von dem Salpeteräther handelt, sagt er, es sei wahrscheinlich, daß die Säuren bei der Erzeugung eines Aethers zu gleicher Zeit auf den wässerigen und auf den entzündlichen Bestandtheil des Weingeistes wirken, indem sie den ersteren wegnehmen und mit dem zweiten sich zum Theil verbinden (bei der Bildung der zusammengesetzten Aether), oder indem sie den Gehalt an dem zweiten größer machen (durch Wasserabscheidung), und so etwas Oelartigeres hervorbringen. — Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, glaubte, die Bildung des Aethers beruhe auf der Abscheidung von Wasser aus dem Weingeist, aber außerdem auch noch auf der Aufnahme von Phlogiston.

Die Aufstellung dieser Ansichten über die Bildung des eigentlichen Aethers blieb damals ohne Einfluß, weil die Ueberzeugung zu allgemein herrschte, alle Aetherarten entstehen auf gleiche Weise, alle enthalten die bei ihrer Bereitung angewandte Säure als wesentlichen Bestandtheil. Die deutschen Uebersetzer der ersten (1766) und der zweiten (1778 erschienenen) Auflage von Macquer's Dictionnaire, Pörner und Leonhardi, erklärten sich übereinstimmend dagegen, daß in dem Schwefeläther keine Schwefelsäure enthalten sei. Wiegleb glaubte (in seinem »Handbuch der Chemie«; 1781), Weingeist sei eine Verbindung eines eigenthümlichen ätherischen Oeles mit Wasser, und Aetherbildung beruhe allgemein auf der Vereinigung des ersteren Bestandtheils mit der angewandten Säure; später (in seinem »deutschen Apothekerbuch«; 1793) erklärte er die Aetherbildung allgemein dahin, der Weingeist werde dabei zersetzt, Wasser ausgeschieden, und der andere brennbarere und ölartigere Bestandtheil verbinde sich mit einem Theil der angewandten Säure zu einem ätherischen Oele. — Unsicher darüber, ob der gewöhnliche Aether Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalte, war Scheele; an einer Stelle seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, er habe diesen Körper mit einer geistigen Lösung von Aetzkali gemischt und rectificirt, das Destillat mit Salpetersäure behandelt und mit Barytsolution versetzt, und es habe sich Schwerspath gebildet, was zu beweisen scheine, daß die Schwefelsäure in die Zusammensetzung des Aethers eingehe; an einer anderen, bei gut rectificirtem Aether sei die Beimischung von Säure so unbedeutend, daß man nicht mit Sicherheit behaupten könne,

Wiegleb's Ansichten.

Scheele's Ansichten.

es gebe keinen Aether, der keine Mineralsäure als Bestandtheil enthalte. Den Aether selbst bezeichnete er auch, mit der letzteren Aeußerung in Einklang, als das feine Oel des Weingeistes. — Hermbstädt meinte in seiner »Experimentalchemie« (1791), jeder Aether entstehe, indem eine Säure und Weingeist sich zersetzen; der Sauerstoff der Säure bilde mit einem Theile des Weingeistes Kohlensäure und eine organische Säure, das Radical der Säure mit einem anderen Theile des Weingeistes Aether. Gewöhnlicher Aether müßte hiernach aus Weingeist und Schwefel bestehen; wirklich hatte Hermbstädt auch in seinen »Physikalisch-chymischen Versuchen und Beobachtungen« (1786) behauptet, aus reinem Aether könne man durch Salpetersäure Schwefelsäure darstellen. Göttling glaubte 1797, die Schwefelsäure desoxydire sich bei der Behandlung mit Weingeist, und bilde eine organische Säure, Wasser und schweflige Säure, welche letztere mit den Elementen des Weingeistes sich zu Aether vereinige.

Aetherbildung.

Hermbstädt's Ansichten.

Eine große Anzahl Aethertheorien, die sämmtlich in dieser Art gehalten waren, wurde damals aufgestellt; auf sie alle hier vollständiger einzugehen, wäre nutzlos; nur einiger will ich noch erwähnen, welche zwar leugneten, daß etwas von der Schwefelsäure in die Zusammensetzung des gewöhnlichen Aethers übergehe, die aber sonst ebenso irrig waren wie die eben besprochenen. B. Pelletier betrachtete 1785 den Aether als oxydirten Alkohol; die Schwefelsäure trete Sauerstoff an den Weingeist ab, und werde zu schwefliger Säure und Schwefel; der Alkohol werde durch die Sauerstoffaufnahme ölartiger und zuletzt selbst harzartig. (So glaubte auch Brugnatelli [1798], die Aetherbildung beruhe auf Oxydation des Alkohols; er meinte nämlich, jeder Aether bestehe aus oxydirtem Alkohol und aus Säure, und zwar enthalte der gewöhnliche schweflige, der Salpeteräther salpetrige, der Salzäther Salzsäure.) Fourcroy hingegen meinte in seinen Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794), wahrscheinlich bilde der Sauerstoff der Schwefelsäure mit einem Theile des Wasserstoffs des Weingeistes Wasser, und der Aether unterscheide sich vom Alkohol darin, daß der erstere weniger Wasserstoff enthalte.

B. Pelletier's Ansichten.

Bald darauf ging Fourcroy von dieser Ansicht ab (welche indeß noch später von Dabit, 1800, vertheidigt wurde); in Gemeinschaft mit Vauquelin führte er eine Reihe von Versuchen über die Aetherbildung aus, und beide nahmen eine Theorie dieser Erscheinung an, deren Grundzüge wir in Fr. Hoffmann's und reiner in Macquer's Erklärungen

Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.

Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.

vorbereitet sahen: daß nämlich die Aethererzeugung wesentlich darauf beruhe, daß die Schwefelsäure aus der Mischung des Alkohols Wasser an sich ziehe. Fourcroy und Vauquelin fanden 1797, daß die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und daß mit der Entstehung des Aethers die von Wasser gleichzeitig auftrete. Sie betrachteten den Aether und das Wasser nicht, wie dieses früher geschehen war, als die näheren Bestandtheile des Alkohols, sondern sie glaubten, beide werden erst dadurch gebildet, daß durch die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zu dem Wasser sich Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alkohol zu Wasser vereinigen, und daß der Rest der Bestandtheile des Alkohols, unter Abscheidung von etwas Kohle, den Aether bilde. Daß dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß, wie diese Elemente im Wasser enthalten sind, entzogen werden, betrachteten sie als den eigentlichen Vorgang bei der Aetherbildung; als wesentlich sahen sie aber auch die Ausscheidung von etwas Kohle an. Diese Zersetzung des Alkohols findet nach Fourcroy und Vauquelin innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen Statt; die anderen Körper, welche bei der Aetherbereitung sich zeigen können, werden nach ihnen erst bei stärkerer Hitze gebildet. Fourcroy glaubte übrigens zu jener Zeit, alle ätherischen Flüssigkeiten, welche man mittelst der verschiedenen Säuren aus Alkohol darstelle, seien im Wesentlichen identisch.

Fourcroy und Vauquelin's Theorie der Bildung des Schwefeläthers wurde zwar zur Zeit ihrer Aufstellung von vielen Chemikern bestritten, welche sich von der Ansicht nicht lossagen konnten, daß dieser Körper eine Säure des Schwefels enthalten müsse, aber sie gelangte zu allgemeinerer Anerkennung, als V. Rose d. J. 1800 überzeugend nachwies, daß der gewöhnliche Aether weder Schwefel noch eine Säure desselben enthalte, was Th. von Saussure 1807 bestätigte, und als man den eigentlichen Aether noch mit anderen Substanzen als Schwefelsäure darstellen lernte, (vergl. Seite 305 f.). Saussure schloß damals aus seinen ersten Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 257 f.), durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol werde aus diesem Körper Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im Wasser ausgeschieden, nebst einer bedeutenden Menge von Kohlenstoff (1/3 etwa von der im angewandten Alkohol enthaltenen Quantität). Aus seinen späteren richtigeren Analysen (1814; vergl. Seite 260) schloß er, Alkohol und Aether enthalten beide die Elemente von ölbildendem Gas und von Wasser; nach seiner damals ge-

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

äußerten Meinung sollte die Erzeugung von Aether oder von ölbildendem Gas nur darauf beruhen, ob aus dem Alkohol durch Schwefelsäure weniger oder mehr Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser vereinigt und abgeschieden werden. Er hielt es für wahrscheinlich, daß der ganz absolute Alkohol auf dieselbe Quantität der Elemente des ölbildenden Gases noch einmal so viel von den Elementen des Wassers enthalte, als der Aether, aber er glaubte auch schließen zu müssen, daß der mit Chlorcalcium möglichst entwässerte Alkohol noch nicht ganz absoluter sei. Gay-Lussac corrigirte 1815 Saussure's Analysen nach dem von ihm aufgefundenen Gesetze der einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase (vergl. Seite 263), zeigte, daß der mit Chlorcalcium entwässerte Alkohol wirklich auf dieselbe Menge ölbildenden Gases noch einmal so viel Wasser enthält, als der Aether, und gab für die Entstehung des letzteren die Erklärung, es werde dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte des in ihm enthaltenen Wassers entzogen. Daß dieses das Resultat der Umwandlung von Alkohol in Aether ist, wurde seitdem anerkannt; darüber aber, wie die Umwandlung vor sich geht — ob unmittelbar durch Zerfallen von Alkohol in Aether und Wasser oder durch Bildung anderer Verbindungen, welche sich dann wieder zersetzen — wurden, namentlich nach der Entdeckung der Aetherschwefelsäure, sehr verschiedenartige Theorien aufgestellt, welche als der neueren Zeit angehörig hier nicht besprochen werden können.

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

Gay-Lussac's Erklärung derselben.

Daß die Aetherarten, welche mittelst der verschiedenen Säuren dargestellt werden können, von dem Schwefeläther und unter sich wesentlich verschieden sind, zeigte besonders Thénard 1807. Er betrachtete damals die Aetherarten, in deren Zusammensetzung etwas von der zur Darstellung angewandten Säure eingeht, als Verbindungen, welche die Elemente von Alkohol und von einer Säure in sich enthalten, in welchen aber der Alkohol und die Säure nicht als nähere Bestandtheile vorhanden seien. Boullay behauptete dagegen 1807, Säure und Alkohol seien allerdings in den zusammengesetzten Aetherarten als nähere Bestandtheile enthalten; es seien diese als neutrale Verbindungen zu betrachten, in welchen der Alkohol die Rolle der Base spiele; den Salzäther namentlich betrachtete er als aus Salzsäure und Alkohol bestehend. Die Aetherarten im Allgemeinen zerfallen nach ihm (1811) in zwei Klassen; eine Art von Aether werde durch Säuren (Schwefel-, Phosphor- oder Arseniksäure) gebildet, ohne daß diese selbst in die Mischung der Aether eingehen, eine andere Klasse von

Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols.

Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols.

Aethern, wie der Essig- und der Salzäther, durch Vereinigung einer Säure mit Alkohol; zu der letzteren gehören auch wohl der Salpeteräther, welcher durch Desoxydation der Salpetersäure mittelst Alkohol und durch Vereinigung der desoxydirten Salpetersäure mit einem anderen Theile Alkohol entstehe. — Die Unrichtigkeit dieser Ansicht wurde zuerst für den Salzäther (das Chloräthyl) dargethan, indem Colin und Robiquet 1816 zeigten, er bestehe nicht aus Alkohol und Salzsäure, sondern lasse sich als aus gleichen Maaßen ölbildenden und salzsauren Gases zusammengesetzt betrachten. Hierauf nahm man, besonders nach Thénard, die Existenz von drei Klassen von Aethern an: Aether, in welchem nichts von der zur Bereitung angewandten Säure enthalten sei; Aether, in welchem Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) mit einer Säure vereinigt sei; und Aether, in welchem Alkohol mit einer wasserfreien Säure verbunden sei. Die Aether der dritten Art betrachtete Berzelius um 1825, der Ansicht vieler und namentlich der französischen Chemiker entgegen, als bestehend aus gewöhnlichem Aether und wasserhaltigen Säuren. Dumas und Boullay d. J. zeigten 1828, daß in diesen letzteren Aetherarten der Wassergehalt, von welchem zweifelhaft gewesen war, ob er darin mit Aether zu Alkohol oder mit wasserfreier Säure zu Säurehydrat als näherem Bestandtheil verbunden sei, gar nicht darin existire, sondern daß diese Aether der dritten Art die Elemente des gewöhnlichen Aethers und wasserfreier Säure in sich enthalten. Sie bewiesen dies durch Analysen des gewöhnlichen Aethers, des Salpeter-, Essig-, Benzoë- und Oxaläthers. Gay-Lussac hatte schon 1815 Aether und Alkohol als zwei Hydrate des ölbildenden Gases betrachtet, so daß der Alkohol auf dieselbe Menge ölbildendes Gas noch einmal so viel Wasser enthalte als der Aether; Dumas und Boullay betrachteten nun das ölbildende Gas als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher mit Sauerstoffsäuren nur dann salzartige Verbindungen (Aether der Sauerstoffsäuren) bilde, wenn Wasser (so viel als nöthig wäre, das ölbildende Gas zu Aether zu machen) in die Zusammensetzung mit eingehe. Berzelius schlug 1832 für den Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und von dem Atomgewicht, daß Ein Atom desselben mit Einem Atom Wasser vereinigt die Zusammensetzung des Aethers, mit zwei Atomen Wasser vereinigt die des Weingeistes ausdrückt, die Bezeichnung Aetherin vor; für das Wahrscheinlichere hielt er es aber 1833, daß Alkohol und Aether nicht zwei Hydrate desselben Körpers, sondern zwei Oxyde verschiedener Kohlen-

wasserstoffe seien (der Alkohol $C^2 H^6 + O$, der Aether $C^4 H^{10} + O$). Liebig bestritt 1834 diese Ansicht, und betrachtete den Aether als das Oxyd eines Radicals und den Alkohol als das Hydrat dieses Oxyds; für das hier anzunehmende Radical schlug er die Benennung Aethyl vor; die drei Klassen von Aetherarten, welche man früher angenommen hatte, wurden jetzt bestimmter als Oxyd des Aethyls, Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern, und Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren charakterisirt.

Wir wollen hier noch einige historische Angaben über einige Körper beifügen, welche bei den Versuchen, den Aether darzustellen, beobachtet wurden.

Weinöl.

Sehr verschiedenartige Producte wurden lange unter dem Namen oleum vini, Weinöl, zusammengefaßt; schon vor der Zeit, wo man auf die Erscheinung eines ölartigen Körpers bei der Aetherbereitung achtete, kommt in den chemischen Schriften die Bezeichnung oleum vini vor. In der Alchymia des Libavius (1595) wird damit ein Oel bezeichnet, welches sich während lange (30 bis 60 Tage lang) dauernder Digestion von gutem Wein oben abscheide; in Glauber's Furnis novis philosophicis (1648; vergl. Seite 309) ein Körper, der sich bei der Einwirkung starker Salzsäure auf Weingeist bilde. Nachher findet man den Aether selbst manchmal so bezeichnet, so z. B. in Willis' Pharmaceutice (1675; vergl. Seite 301), und in Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732; vergl. Seite 314). Die Schriften der damaligen Zeit lassen übrigens manchmal darüber im Zweifel, ob unter oleum vini der gewöhnliche Aether oder eine der später als Weinöl bezeichneten anderen Substanzen verstanden wurde; gerade in Hoffmann's Schrift ist manchmal von dem Oel die Rede, welches gegen das Ende der Destillation von Weingeist und Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Dämpfe übergehe, aber es wurde von dem Aether nicht genauer unterschieden. (In dem Vorhergehenden habe ich aus diesen Schriften dasjenige als auf Aether bezüglich mitgetheilt, was in ihnen ausdrücklich als auf einen sehr flüchtigen Körper gehend ausgesprochen wurde.) Diese Verwechselung des Weinöls mit dem Aether war damals so allgemein, daß man später von einigen Substanzen, welche nach früheren Vorschriften oleum vini enthalten sollten, nicht recht wußte, ob

Weinöl. dies Aether oder Weinöl sein solle, und um 1760 wurde deshalb mehrfach vorgeschrieben, die Hoffmann'schen Tropfen so zu bereiten, daß in ätherhaltigem Weingeist etwas Weinöl gelöst werde, damit jedenfalls das rechte oleum vini darin enthalten sei. Doch hatte schon Hellot in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Schriften der Pariser Akademie für 1739 veröffentlicht wurde, den Aether richtig von den bei der Bereitung dieses Körpers später übergehenden ölartigen Flüssigkeiten unterschieden. Esprit acide vineux bedeutet bei ihm den ätherhaltigen Weingeist; welche Producte bei der Destillation des Weingeistes mit Schwefelsäure weiter noch erhalten werden, beschreibt er mit folgenden Worten: Après cet esprit acide vineux, qu'on doit mettre à part, vient une liqueur aqueuse-acide et d'une odeur sulfureuse suffocante, qui n'est plus inflammable par elle même. Elle est accompagnée de vapeurs blanches ondulantes, qui, condensées, donnent une huile, tantôt blanche, quelquefois verte, et le plus souvent jaune, laquelle surnage d'abord la liqueur acide aqueuse, mais qui, accumulée à peu près jusqu'au tiers ou à la moitié de cette liqueur acide, se précipite au fond et ne la surnage plus. Quelques-uns ont nommé cette huile jaune ou verdâtre oleum vitrioli dulce Paracelsi. Elle doit entrer dans la composition de la liqueur anodine minérale de Mr. Frédéric Hoffmann (Weinöl konnte in diesem Arzneimittel enthalten sein, aber ich weiß nicht, daß es hätte darin enthalten sein müssen). Hellot sagt noch, die Menge dieses Oeles lasse sich vermehren, wenn man das Verhältniß der Schwefelsäure gegen den Weingeist größer nehme, oder auch, wenn man der Schwefelsäure und dem Weingeist ein Oel, Oliven- oder Mandelöl z. B., zusetze und dann destillire; je nach dem angewandten Verhältniß von Vitriolöl und Weingeist erhalte man Oel, welches auf dem Wasser schwimme oder darin untergehe. Er bespricht auch, daß dies Oel, wenn es längere Zeit sich unter Wasser befinde, endlich sich an die Oberfläche desselben begebe, wollte aber diese Erscheinung mit der Temperaturveränderung in Zusammenhang bringen. Endlich bemerkte er, als er solches Oel längere Zeit mit Wasser und ätherhaltigem Weingeist zusammen stehen ließ, die Bildung von einer espèce de camphre assez singulière (Weinölkampher oder Aetherin?).

Die Unterscheidung der verschiedenen mit Wasser nicht mischbaren Körper, welche bei der Destillation des Weingeistes und der Schwefelsäure entstehen können, wurde in der nächstfolgenden Zeit ganz vernach-

läßigt. — Tiebøl, welcher 1773 in den Schriften der Haarlemer Societät eine lange Abhandlung über den Aether publicirte, unterschied darin den Aether von dem Weinöl; was er als letzteres bezeichnet, soll dem Wasser einen schwach säuerlichen Geschmack mittheilen, Quecksilber aus seiner salpetersauren Auflösung zu mineralischem Turpith niederschlagen, und mit Weinsteinsalz vermischt aufbrausen und zuletzt vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) bilden; es soll bei längerer Aufbewahrung sich in eine kampherähnliche Masse verwandeln, aber auch höchst flüchtig sein. Auch Bergman wollte in seinen Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's Weinöl und Aether unterschieden wissen. Macquer, in seinem Dictionnaire de chymie, behauptete 1778, die Schwefelsäure entziehe im Anfang ihrer Einwirkung auf Weingeist diesem so viel Wasser, daß er einem Oel ähnlich werde (vergl. Seite 315), später aber so viel, daß ein wirkliches Oel, das süße Vitriolöl (Weinöl) entstehe. Die Mehrzahl der Chemiker nahm aber damals an, das Weinöl sei nur ein mit vieler Schwefelsäure verunreinigter Aether, und man berief sich zur Unterstützung dieser Ansicht namentlich auf eine Angabe Wiegleb's, Weinöl werde durch Rectification über Alkali zu wahrem Aether.

Weinöl.

Bestimmt wurde das Weinöl von dem Aether durch Fourcroy und Vauquelin bei ihren Arbeiten über die Entstehung des Aethers (1797) unterschieden. Sie glaubten, bei der Temperatur, wo sich Weinöl bilde, vereinige sich der Aether mit Kohlenstoff; er werde dadurch schwerer, weniger flüchtig und zu Weinöl. Letzteres verhalte sich zum Aether, wie dieser zum Weingeist. Diese Ansicht blieb angenommen, bis Hennel *) 1826 angab, daß das Weinöl Schwefelsäure enthalte und als aus dieser Säure und einem Kohlenwasserstoff bestehend anzusehen sei; der Kohlenwasserstoff könne durch Wasser oder Alkalien abgeschieden werden (wobei sich Aetherschwefelsäure mit diesen Körpern vereinige), und habe dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas; nahe dieselbe Zusammensetzung wie für diesen flüssigen Kohlenwasserstoff fand er für die aus demselben sich absondernden Krystalle, deren (vielleicht schon von Hellot, wie oben angegeben, wahrgenommene) Bildung durch ihn

*) Hennel lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre seines Lebens die chemischen Arbeiten in der Apothecaries-Hall leitete. Er starb 1842, zerschmettert durch die Explosion einer großen Quantität Knallquecksilbers, welche er zum Kriegsbedarf für die ostindische Compagnie bereitet hatte.

Weinöl.

bekannt wurde. Dumas und Boullay d. J. analysirten hingegen 1827 Weinöl, und fanden es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, aber in einem anderen Verhältniß, als nach welchem diese Elemente im ölbildenden Gas verbunden sind. Serullas zeigte 1828, daß es zwei verschiedene Arten von Weinöl gebe; ein schwefelsäurehaltiges (dessen Darstellung durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalke er auch entdeckte) und ein schwefelsäurefreies, welches aus dem ersteren durch die Einwirkung von Wasser oder von Alkalien entstehe und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases habe; er fand dieselbe Zusammensetzung für die Krystalle, welche sich aus dem letzteren Weinöl bei längerem Stehen absondern; für das schwefelsäurehaltige Weinöl ermittelte er, daß seine Zusammensetzung die von zwei Atomen Schwefelsäure, von Einem Atom Aether und von Einem Atom des besprochenen Kohlenwasserstoffs mit dem Atomgewicht C^4H^8 (oder die der Aetherschwefelsäure und dieses Kohlenwasserstoffs) in sich schließe. — Was früher allgemein als Weinöl bezeichnet und selbst als identisch mit dem Aether betrachtet worden war, unterschieden also die neueren Untersuchungen in nicht weniger als fünf besondere Körper: Aetherschwefelsaures Aetherol, Aetherol, Aetherin und zwei Kohlenwasserstoffe (insofern nach Liebig's Vermuthungen das bei der Rectification von rohem Aether mit Kalkmilch zurückbleibende Weinöl ein Gemische von zwei Kohlenwasserstoffen ist, welche nicht die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben).

Aetherschwefelsäure.

Dabit in Nantes behauptete 1800, der Alkohol werde zu Aether, indem ein Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure einen Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Wasser oxydire (vergl. Seite 317 und weiter unten die Geschichte des Aldehyds); Fourcroy's und Vauquelin's Behauptung, die Schwefelsäure werde bei der Aetherbildung nicht zersetzt, weil sonst schweflige Säure auftreten müsse, sei ungegründet; es bilde sich eine Oxydationsstufe des Schwefels, welche zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure in der Mitte stehe. Fourcroy und Vauquelin erwiderten hierauf, für die Bildung einer solchen Oxydationsstufe des Schwefels gebe Dabit keine Beweise. Diese Beweise suchte der Letztere 1802 beizubringen; er sättigte den verdünnten Rückstand von einer Aetherbereitung mit Kalk oder Baryt, und stellte krystallisirbare Salze dar, in welchen er einen Gehalt an Schwefel nachwies; Salpetersäure verwandelte, unter Entwicklung von Salpetergas, die Salze in schwefelsaure. Dabit glaubte so bewie-

Aetherschwefelsäure.

sen zu haben, daß eine niedrigere Orydationsstufe des Schwefels als die Schwefelsäure existire, welche nicht schweflige Säure sei; er glaubte an die Existenz einer Säure, die später als Unterschwefelsäure wirklich dargestellt wurde; diese Säure glaubte er in den beschriebenen Salzen zu haben; er wußte zwar, daß sie organische Materie enthalten, hielt diese aber nicht für einen wesentlichen Bestandtheil derselben.

Diese Versuche und die Behauptungen, welche Dabit darauf bezüglich der Erklärung der Aetherbildung stützte, widersprachen der damals herrschenden Aethertheorie von Fourcroy und Vauquelin. Sie wurden ignorirt, und blieben unbeachtet; erst 1819 kam dieser Gegenstand wieder zur Sprache. Sertürner veröffentlichte damals, daß (wie er schon 1806 gefunden habe) die Schwefelsäure sich mit Alkohol zu einer Säure verbinden könne, worin der Gehalt an Schwefelsäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar sei; dem Alkohol ähnlich verhalten sich andere Stoffe, wie Zucker, Gummi u. s. w., welche eben solche Säuren bilden können, und auch andere Säuren können solche Verbindungen eingehen. Die aus Alkohol sich bildenden zusammengesetzten Säuren der Art nannte er Weinsäuren, die daraus mit Schwefelsäure entstehende Schwefelweinsäure. Er beschrieb das Kalksalz und gab an, die Säure selbst lasse sich aus dem Kalk- oder Barytsalz durch Schwefelsäure darstellen. Uebrigens unterschied Sertürner drei verschiedene Schwefelweinsäuren, von denen die erste bei der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen, die zweite in dem Rückstande von der Aetherbereitung sich finden, und die dritte aus diesem Rückstande bei längerer Einwirkung der Luft sich bilden sollte; daß nur Eine solche Säure existire, zeigte A. Vogel in München 1819, welcher diese Säure und die Salze derselben genauer untersuchte, und die erstere als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem schweren ätherischen Oele betrachtete. Vogel machte auch darauf aufmerksam, daß die Säure, welche Dabit für eine intermediäre Substanz zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure gehalten hatte, Schwefelweinsäure gewesen sei; Sertürner versicherte darauf 1820, er kenne die Abhandlungen von Dabit nicht. Der Vorwurf, welchen französische Chemiker Sertürner'n machten, Dabit's Abhandlungen gekannt zu haben, ohne dies anzuzeigen (— so äußerte Gay-Lussac 1820, die Versuche Dabit's haben zuerst wieder die Aufmerksamkeit Sertürner's auf sich gezogen, welcher übrigens von ihnen spreche, als habe er sie niemals gekannt —), erscheint ungegründet;

Aetherschwefelsäure.

abgesehen von Sertürner's Versicherung, bot Eimbeck, wo dieser Chemiker damals lebte, schwerlich die Hülfsmittel, etwas aus der französischen Literatur kennen zu lernen, was selbst für die französischen Chemiker bis zu Sertürner's Arbeiten so gut als gar nicht existirte, was so unbekannt für sie war, daß selbst Gay-Lussac in seiner Arbeit über die Unterschwefelsäure (1819) nicht anführte, Dabit habe schon die Existenz einer solchen Verbindung behauptet. — Hinsichtlich der Constitution der Schwefelweinsäure trat Gay-Lussac 1820 der Ansicht Vogel's bei; auch Heeren nahm 1826 an, diese Säure enthalte Unterschwefelsäure, ebenso Dumas und Boullay d. J. 1827, welche sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Weinöl betrachteten. Hennel hielt sie 1826 für eine Verbindung der Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases; Serullas zeigte 1828, daß sie sich als saurer schwefelsaurer Aether und ihre Salze als Verbindungen von gleichen Atomen schwefelsauren Salzes und des hypothetischen Schwefelsäureäthers betrachten lassen.

Aldehyd.

Schon vor längerer Zeit wurden Versuche darüber angestellt, von welchem Einfluß der Zusatz von Braunstein bei der Aetherbereitung sein möge. Scheele sagt in seiner Arbeit über den Braunstein (1774), wenn man diesen Körper mit Salz- oder Vitriolsäure und höchstrectificirtem Weingeist in einer verschlossenen Flasche digerire und dann bei gelinder Wärme destillire, so gehe der Weingeist über, rieche indeß merkwürdiger Weise nach Salpeteräther; in seiner Abhandlung über den Aether (1782) berichtet er aber, wenn man Schwefelsäure, Braunstein und Weingeist destillire, so gehe zuerst ein vortrefflich riechender Aether, gegen das Ende der Operation aber Essigsäure über. Laudet zu Bordeaux gab gleichfalls 1800 an, man erhalte bei diesem Verfahren Aether; ebenso Dabit in Nantes zu derselben Zeit. Derselbe erwähnt indeß des durchdringenderen Geruchs, welchen der mit Zusatz von Braunstein bereitete Aether habe; als er die so erhaltene ätherische Flüssigkeit nochmals mit Schwefelsäure und Braunstein destillirte, ging Essigsäure über. Dabit folgerte aus seinen Versuchen, der Alkohol werde zu Aether nicht dadurch, daß ihm die Elemente des Wassers entzogen werden (was Fourcroy und Vauquelin kurz vorher behauptet hatten), sondern dadurch, daß ein Theil seines Wasserstoffs austrete und zu Wasser oxydirt werde. Er gab sogar den Rath, wenn man Aether bereiten wolle, solle man Braunstein der Aethermischung zusetzen. Fourcroy und Vauque-

Aldehyd.

lin untersuchten noch 1800, was sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Weingeist bilde; sie fanden, daß eine ätherische Flüssigkeit entstehe, welche aber von dem gewöhnlichen Aether bestimmt verschieden sei; sie mische sich in jedem Verhältniß mit Wasser, habe einen anderen Geruch, welcher dem des Salpeteräthers sich nähere, ein größeres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt. »Diese Flüssigkeit,« sagten sie, »gleicht dem gemeinen Schwefeläther in der That in Nichts; es ist eine ganz neue Materie, welche Dabit entdeckt, aber nicht sorgfältig genug untersucht hat, weil er sie sonst nicht mit dem Schwefeläther verwechselt haben würde.« Ueberraschend sind die Ansichten, welche Fourcroy und Vauquelin über die Constitution dieser Flüssigkeit und den Unterschied derselben von dem Alkohol aufstellten: »Bei dieser Operation (der Bereitung des von Dabit entdeckten Körpers) verliert der Alkohol keine Kohle, sondern nur einen Theil Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff des Braunsteins verbindet. — Hieraus ergiebt sich, daß die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, mehr Kohlenstoff und Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthält.« Lange Zeit, 35 Jahre, später wurde das wichtigste Product, welches sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Alkohol bildet (mit dessen Eigenschaften die Angaben Fourcroy's und Vauquelin's aber zum Theil gar nicht übereinstimmen), als alcohol dehydrogenatus oder Aldehyd bezeichnet.

Die Untersuchungen über diesen Körper wurden in der nächsten Zeit nach Fourcroy und Vauquelin nicht weiter fortgesetzt. Döbereiner gab 1821 an, bei der Destillation von Alkohol mit (schwefelsäurehaltiger) Chromsäure oder Mangansäure oder mit einer Mischung aus Vitriolöl und Braunstein bilde sich Kohlensäure, Essigsäure und eine ölartige, dem schweren Salzäther analoge, Flüssigkeit, die er als bestehend aus gleichen Volumen ölbildendes Gas und Sauerstoff betrachtete und Sauerstoffäther nannte. Gay-Lussac berichtete in demselben Jahre, man erhalte bei der Destillation von Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein mit Weingeist eine Flüssigkeit von eigenthümlichem stechenden Geruch, welche eine Mischung von Alkohol, Aether und Weinöl sei. 1822 unterschied Döbereiner, bei Gelegenheit der Beschreibung eines Apparates zur Darstellung des Sauerstoffäthers, einen schweren und einen leichten Sauerstoffäther, welcher letztere sich bei der Destillation des ersteren entwickle und in Geruch und Geschmack einer Mischung von Essig- und Salpeteräther ähnlich sei. 1823 gab er zur Be-

Aldehyd.

stätigung der Eigenthümlichkeit des Sauerstoffäthers an, er sei von Schwefeläther in Geruch und Geschmack und darin verschieden, daß er mit einer weingeistigen Kalilösung ein Harz bilde; zu gleicher Zeit zeigte er an, eine dem Sauerstoffäther analoge Flüssigkeit bilde sich auch bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol.

Gegen die Eigenthümlichkeit des aus Weingeist mit Schwefelsäure und Braunstein gebildeten sogenannten Sauerstoffäthers erklärten sich indessen mehrere Chemiker. Dumas und Boullay d. J. sprachen 1827 aus, unter diesen Umständen oder bei Einwirkung von Chromsäure destillire eine Mischung von Aether und Weinöl über; L. Gmelin hielt es 1829 für wahrscheinlich, daß bei der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Vitriolöl sich vorzüglich Schwefeläther, Essigäther, Essigsäure und eine in der Hitze durch Kali verharzbare Materie bilden. Liebig gab 1831 an, daß der Körper, welchen man als Sauerstoffäther bezeichnet habe, Aether, oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, oder ein Gemenge von beiden sei; unter den Umständen, wobei sich Sauerstoffäther bilden solle, entstehe aber eine flüchtige, unangenehm riechende, nicht als Sauerstoffäther zu bezeichnende Substanz, welche die Ursache der Bildung eines braunen Harzes bei Einwirkung von Kali sei.

Döbereiner berichtete nun, 1832, der wahre Sauerstoffäther werde durch Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol gebildet; die eigenthümliche Flüssigkeit, welche man da erhalte, sei auch in dem unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, welcher aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein entstehe. Liebig analysirte in demselben Jahre die auf erstere Art dargestellte Substanz, und nannte sie Acetal, da ihre Zusammensetzung die von 1 Atom wasserfreier Essigsäure und 3 Atomen Aether in sich schließt. Er zeigte, daß bei der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein kein Acetal gebildet wird, sondern daß in dem Destillat eine flüchtige Materie enthalten ist, welche das salpetersaure Silberoxyd reducirt. Die Entdeckung und Isolirung dieser Substanz (des Aldehyds) gelang Liebig 1835; Döbereiner hatte schon 1832 gefunden, sein Sauerstoffäther bilde mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung; Liebig erkannte diese als eine Verbindung von jener sehr flüchtigen Substanz mit Ammoniak, lehrte die erstere daraus abscheiden und benannte sie, weil sie auf dieselbe Kohlenstoff- und Sauerstoffmenge, wie der Alkohol, weniger Wasserstoff enthält, als Aldehyd (vergl. die vorige Seite).

Hinsichtlich der Substanzen, welche man in neuerer Zeit als dem Alkohol analog erkannte, mögen hier nur einige Angaben über den Holzgeist Platz finden. Holzgeist.

Schon Boyle bemerkte, daß die bei der Destillation des Holzes übergehende saure Flüssigkeit ein Gemisch aus mehreren Körpern ist. Sein (1661 zuerst erschienener) Chemista scepticus enthält die Beweisführung, daß die trockne Destillation keineswegs die Körper in ihre Elemente zerlege; zur Unterstützung dieser Behauptung führt Boyle an, die bei der trocknen Destillation des Holzes entstehende Flüssigkeit, welche man als das flüchtige, geistige oder mercurialische Element des Holzes bezeichnet hatte, sei keineswegs ein einfacher Körper, sondern sie bestehe aus einer sauren Flüssigkeit und einer indifferenten, welche sich durch Destillation über kohlensauren Kalk trennen lassen. Distillata per se quantitate aliqua buxi, et subacido spiritu lente rectificato, ut eo melius tum ab oleo, tum a phlegmate dispesceretur, convenientem coralliorum pulverisatorum copiam in liquorem hunc rectificatum conjeci, exspectans, ut acida liquoris pars corallia corroderet, iisque sociata tam arcte haereret, ut pars altera liquoris, naturae non acidae, nec apta ad coralliis adhaerendum, sola ascendere permitteretur. Neque me decepit exspectatio. Leniter quippe abstracto a coralliis liquore, spiritus, gravi odore et sapore admodum penetranti instructus, absque omni tamen aciditate, transcendebat, inque diversis qualitatibus non modo ab aceti sed a quodam ejusdem ligni spiritu, quem, acido suo ingrediendi non orbatum, de industria asservaveram, manifeste discrepabat. Das rohe Destillat sei nämlich offenbar sauer, das über kohlensauren Kalk rectificirte aber gegen Basen und gegen Pflanzenfarben neutral. — Späteren englischen Auflagen des angeführten Werkes sind noch divers Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles angehängt, und darin wird auch der Entzündlichkeit des Holzgeistes erwähnt, der hier, im Gegensatz zu dem sauren Essig, auch als adiaphorous spirit (ἀδιάφορος, indifferent) bezeichnet wird.

Alle Nachfolger Boyle's berücksichtigten während langer Zeit diesen indifferenten Spiritus in dem Holzessig gar nicht. Erst 1819 achtete man wieder darauf, daß in dem rohen Holzessig auch eine geistige Flüssigkeit enthalten ist; Colin glaubte damals, es sei Brenzessiggeist darin enthalten. Döbereiner gab 1821 an, bei der Untersuchung von Holzessig Weingeist darin

Holzgeist. gefunden zu haben. Taylor zeigte 1822, daß der geistige Körper, welcher in den Producten der trocknen Destillation des Holzes enthalten ist, dem Weingeist zwar ähnlich, aber doch davon verschieden ist, und daß er namentlich nicht mit Schwefelsäure Aether bildet; er nannte ihn Aether pyrolignicus. Macaire und Marcet d. J. zeigten 1824, daß dieser Körper (der von ihnen als spiritus pyroxylicus bezeichnet wurde) von dem Brenzessiggeist verschieden sei; die Eigenthümlichkeit desselben bestätigten die Untersuchungen von L. Gmelin (1829) und Liebig (1832). Reichenbach erklärte 1833 den Holzgeist für eine Mischung von Mesit (welchen er für identisch mit Brenzessiggeist hielt) und Weingeist. Dumas und Peligot publicirten 1834 ihre Forschungen über den Holzgeist, welche die Analogie zwischen dem von ihnen untersuchten Körper mit dem Weingeist — eine der wichtigsten Analogien, mit deren Kenntniß die organische Chemie je bereichert worden ist — in das klarste Licht setzten. Ihre Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Holzgeistes stimmten indeß mit denen von Liebig nicht überein, und Berzelius vermuthete 1839, der Holzgeist könne verschiedene Flüssigkeiten enthalten, was spätere Untersuchungen auch bestätigten. — Daß die verschiedenen Theorien über die Constitution des Weingeistes, welche zu jener Zeit discutirt wurden, auch auf den im Holzgeist befindlichen, dem Weingeist analogen, Körper angewandt, und welche rationelle Benennungen in Folge deß dem letzteren beigelegt wurden, ist bekannt.

Organische Säuren.

Die erste bekannte organische Säure war der Essig, und lange Zeit wurde jede Säure in organischen Substanzen als Essig bezeichnet. So sagt schon Plinius, wo er von dem Feigen-Milchsaft spricht: Fici succus lacteus aceti naturam habet, itaque coaguli modo lac contrahit. Ob Geber in seiner Summa perfectionis magisterii Flüssigkeiten, welche andere organische Säuren (Weinsteinsäure, Aepfelsäure und Gerbsäure oder Gallussäure) enthalten, von dem Essig unterschieden hat, vermag ich nicht zu bestimmen; er sagt, wo er de solutionibus handelt: Solutio rei siccae in aqua est reductio, quoniam omnis solutionis perfectio adducitur cum aquis subtilibus et maxime acutis et acribus, faecem nullam habentibus, sicut est acetum distillatum, et uva acerba, et pyra multae acritudinis, et mala granata similiter (diese etwa nur durch ein Filter? vergl. Theil II, Seite 26) distillata, et his similia. — Auf einen Gehalt an Essig deuten die Namen hin, welche man den kleesäurehaltigen Pflanzen beilegte (acetosa, acetosella); mit scharfem Essig verglich man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ameisensäure, und als man diese zuerst künstlich darstellte (1774), hielt man sie gleichfalls für Essigsäure. Erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden mehrere organische Säuren als eigenthümliche erkannt, obwohl schon früher einzelne Säuren in ihrer Verbindung mit Alkali, aber nur ihrem Vorkommen nach, als wesentliche Salze der Pflanzen (zuerst hauptsächlich durch Angelus Sala) unterschieden worden waren. Doch blieb immer noch die Ansicht herrschend, es gebe Eine organische Säure, welche einfacher sei als die anderen, und die letzteren seien nur als Modificationen der ersteren anzusehen. Als diese einfachste vegetabilische Säure wurde von den letzten Phlogistikern die Essigsäure be-

Einleitung.

Einleitung. trachtet, besonders nach den von Hermbstädt und Westrumb angegebenen Beobachtungen, daß sich die anderen Säuren durch Gährung, oder durch trockne Destillation, oder durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure oder Chlor, oder durch Erhitzen mit Braunstein für sich oder mit Vitriolsäure, in wahren Essig verwandeln lassen sollten. Diese Ansicht, daß die Essigsäure die einfachere vegetabilische Säure sei, und einen großen Theil der Mischung vieler anderen organischen Säuren ausmache, trug sich auch in die antiphlogistische Chemie über, unter deren Vertretern sie mehrere Anhänger fand; diese Ansicht schien um so gegründeter zu sein, da erwiesen wurde, daß mehrere Säuren, namentlich durch trockne Destillation erhaltene, welche als eigenthümliche betrachtet worden waren, nur verunreinigte Essigsäure sind. An das Bestehen dieser Ansicht knüpfen sich noch in dem Anfange dieses Jahrhunderts die vielfachen Behauptungen, daß gewisse Säuren nur modificirte Essigsäure seien, wie sie z. B. durch Fourcroy und Vauquelin für die Ameisensäure, die Milchsäure, die Brenzweinsäure, durch Bouillon-Lagrange für die Gallussäure und Aepfelsäure ausgesprochen wurden.

Essigsäure. Den Alten war bereits der Essig bekannt; in den Schriften des alten Testaments wird desselben erwähnt. Angeführt wurde schon im III. Theile, Seite 8, daß bei den Alten sich der Begriff und die Benennung von Säure im Allgemeinen von dem Essig ableiteten, und daß den Israeliten bereits bekannt war, wie der Essig mit gewissen Substanzen Effervescenz hervorbringen kann. Daß den Alten die Eigenschaft des Essigs, Milch zum Gerinnen zu bringen, bekannt war, wurde in dem zunächst Vorhergehenden erwähnt. Dioskorides und Plinius theilen Vieles über die arzneilichen Wirkungen des Essigs mit, Ersterer Nichts, Letzterer wenig über seine chemischen Eigenschaften (nur, daß der Essig viele Kraft habe, zu zertheilen, und mit [kalkiger] Erde aufbrause: Aceto summa vis est in refrigerando, non tamen minor in discutiendo; ita fit ut infusum terrae spumet). Am zuerst angeführten Orte wurde auch schon von den übertriebenen Meinungen gesprochen, welche die Alten über die auflösende Kraft des Essigs auf Felsen hatten.

Der Essig der Alten war roher Weinessig; ihn im reineren Zustande

Essigsäure. Methoden, sie reiner darzustellen.

als destillirten Essig zu erhalten, gelang erst den Alchemisten. Geber, im 8. Jahrhundert, lehrt die Reinigung des Essigs auf diese Art in seiner Schrift de investigatione magisterii. Er sagt: Aceti acerrimi, cujuscunque genera, subtiliantur et depurantur, et illorum virtus sive effectus per distillationem melioratur; nach ihm können durch die Destillation die überschüssige Feuchtigkeit und die erdigen Verunreinigungen abgeschieden werden. Auch Alzaharavius oder Albucases, um 1100, schrieb diese Reinigung des Essigs vor; seine Schrift Servitor enthält eine Vorschrift albificandi acetum, wie sich die lateinische Uebersetzung ausdrückt; es wird der Rath gegeben, bei schwachem Feuer zu destilliren, weil sonst das Destillat nicht weiß ausfalle. Basilius Valentinus, im 15. Jahrhundert, wußte, daß bei der Destillation des Essigs im Anfang schwächere, später stärkere Säure übergeht, und er stellte das Verhalten des Essigs in dieser Beziehung dem des Weingeistes gegenüber; in seinem Tractat »vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »In seiner« (des Weingeistes) »Distillation gehet der Geist am ersten, und die Phlegma zuletzt; sobald er aber durch langwierige Wärme zu Essig gemacht wird, ist sein Geist nicht mehr so flüchtig wie zuvor, denn in Distillirung des Essigs gehet das Wasser oder aquosität am ersten, und der spiritus am letzten«. Wahrscheinlich kannte auch Basilius schon die stärkere, aber unreine Säure, welche durch Destillation von Grünspan erhalten wird, und die er als oleum vitrioli bezeichnet, wie auch der krystallisirte Grünspan bei ihm ein Vitriol genannt wird; er sagt in seinem Tractat »von den natürlichen und übernatürlichen Dingen«: »Nimm das rechte oleum vitrioli, so aus dem Vitriol des Grünspans gemacht«. (Umgekehrt heißt auch bei den Alchemisten das Vitriolöl manchmal der philosophische Essig.) Auf diese Gewinnung von starkem Essig machte später wieder Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666) aufmerksam, welcher das so erhaltene Präparat für van Helmont's Alkahest (vergl. Theil II, Seite 241 ff.) hielt. Es wurde als spiritus Veneris (esprit de Vénus in N. Lemery's Cours de chymie, 1675), Kupferspiritus, acetum radicatum oder radicale (acetum radicatum kommt schon in Libavius' Alchymia, 1595, vor, bedeutet aber hier, und noch bei späteren Schriftstellern, den Körper, welcher aus dem Rückstande von der Destillation des rohen Essigs durch starke Hitze auszutreiben sei), Radicalessig bezeichnet. Bessere Methoden, starken Essig darzustellen, lehrte Stahl, und zwar in seinen Observationibus chymico-physico-medicis

Essigsäure. Methoden, sie reiner darzustellen.

(1697), schwachen Essig gefrieren zu lassen und die flüssig bleibende stärkere Säure von dem Eis zu trennen, und in seinem Specimen Becherianum (1702), Alkali mit Essig zu neutralisiren, abzudampfen, und mit Schwefelsäure zu destilliren (acetum, si sale alcali saturetur, aquositatis bona pars potior leniter exhalare permittatur, tandem spiritus aut oleum vitrioli instilletur, regeneratur acetum, fortificatum seu concentratum); die letztere Vorschrift gab er auch in seiner »ausführlichen Betrachtung von den Salzen« (1723), und er fügte hier hinzu, man könne so auch aus dem Bleizucker durch Vitriolöl die Essigsäure scheiden. Er erwähnte hier auch der Entzündbarkeit des durch starke Hitze aus den Grünspankrystallen ausgetriebenen Essigs. (Früher war immer behauptet worden, der Essig unterscheide sich von dem Weingeist durch seine Unentzündlichkeit; nur Vigani hatte in seiner Medulla Chemiae [1658] angegeben, die bei der Destillation von Essig zuerst übergehende Flüssigkeit sei brennbar, in Beziehung auf welche Angabe Boerhave in seinen Elementis Chemiae, 1732, zeigte, daß diese Erscheinung nur bei ganz frischem, nicht ausgegohrenem Essig statthabe, sofern dieser noch etwas Weingeist enthalte.) Auf dasselbe machte der Graf von Lauraguais 1759 aufmerksam, und fand außerdem, daß der recht concentrirte Kupferspiritus krystallisiren könne, was der Marquis von Courtenvaux 1768 bestätigte. Durande, welcher an der Bearbeitung des von Morveau 1777 herausgegebenen Lehrbuchs der Chemie (vergl. Theil I, Seite 323 ff.) Theil hatte, wollte darin den festen Essig als vinaigre glacial bezeichnet haben; davon stammt die jetzt noch immer gebräuchliche Benennung Eisessig. Westendorf schlug in seiner Dissertatio de optima acetum concentratum — — conficiendi ratione (1772) vor, die Essigsäure an Natron, statt des von Stahl angewandten Kali's, zu binden und mit Schwefelsäure auszutreiben; der so dargestellte starke Essig wurde oft als Westendorf'scher bezeichnet. Lowitz entdeckte endlich 1789, daß wässerige, aber reine, Essigsäure, wiederholt über Kohlenpulver abgezogen, so stark wird, daß sie in der Kälte krystallisirt (er nannte sie dann eisartige Essigsäure), und theilte sein Verfahren 1790 umständlicher mit; er bemerkte noch, daß auch die reinste Essigsäure entzündlich sei.

Entstehung bei der trocknen Destillation organischer Substanzen.

Ich weiß nicht anzugeben, wann man zuerst auf die bei der trocknen Destillation von vegetabilischen Substanzen sich bildende Säure geachtet hat. Glauber spricht davon in seinen Furnis novis philosophicis (1648), aber in einer Weise, die glauben machen muß, der Holzessig sei schon

Essigsäure. Entstehung bei der trocknen Destillation organischer Substanzen.

früher bekannt gewesen. In der angeführten Schrift lehrt Glauber, »wie man sauren Spiritum oder Acetum von allen vegetabilischen Dingen machen soll«. In einen Apparat, der zugleich Ofen und Destillirblase ist, soll man glühende Kohlen werfen, und darauf Holz; »indem das Holtz verbrennet, so gehet sein spiritus acidus davon, wird in den Recipienten condensirt, und in dem untergesetzten Geschirre aufgefangen; welcher an Geschmack nicht viel anders ist, als ein gemeiner Essig, darumb er auch Acetum Lignorum gennand wird«. Namentlich zu chemischen Arbeiten sei er, nach der Rectification, eben so gut, als ein Acetum Vini. — Boyle sagt in seinem Chemista scepticus (1661), Holz gebe bei der trocknen Destillation oleum, spiritum, acetum, aquam et carbones. Boerhave sagt in seinen Elementis Chemiae (1732), acida acetosa entstehen durch Einwirkung der Hitze auf vegetabilische Substanzen. — Diese Aussagen, daß die so erhaltene Säure identisch mit dem Essig sei, können auf richtiger Erkenntniß beruhen; sie können aber auch darin ihren Grund haben, daß man früher jede organische Säure mit dem Essig verwechselte (vergl. Seite 331). Später wenigstens, als man die verschiedenen organischen Säuren genauer untersuchte, unterschied man auch die Holzsäure von der Essigsäure, namentlich nach den Versuchen, welche Göttling 1779 mit der ersteren angestellt hatte; in Lavoisier's Traité élémentaire de chimie (1789), in Fourcroy's Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794) und den anderen Lehrbüchern der damaligen Zeit wurde das acide pyro-ligneux als eine eigenthümliche Säure betrachtet. Fourcroy und Vauquelin zeigten 1800, daß sowohl die Holzsäure, als auch die brenzliche Schleimsäure oder brandige Zuckersäure (wie das saure Destillations-Product von Zucker, Gummi, Honig, Stärkemehl u. s. w. benannt und als eigenthümliche Säure unterschieden worden war) nur mit brenzlichem Oel verunreinigte Essigsäure sei. — Daß die bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen entstehende Säure (welche Berthollet 1798 für eine eigenthümliche gehalten, und acide zoonique genannt hatte) nur Essigsäure sei, die mit einer thierischen Materie vermischt sei, zeigte Thénard 1802.

Bildung und Constitution.

Die früheren Ansichten über die Bildung der Essigsäure sind ziemlich unklar; doch stimmen sie meistens darin unter sich überein, daß man annahm, es trete einer geistigen Flüssigkeit bei ihrer Umwandlung in Essig gar Nichts zu, diese Veränderung beruhe lediglich auf einer Umsetzung der Bestandtheile der Flüssigkeit, nicht aber auf Verbindung mit einem anderen

Essigsäure. Bildung und Constitution.

Körper. So sagt Basilius Valentinus in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen« über diese Veränderung: »Obwohl eben die Materia vor Augen, so zuvor in dem Gefäß gewesen, so hat es doch viel ein ander Eigenschaft überkommen, dieweil es nicht mehr Wein, sondern durch die Putrefaction und Fäulung der stetigen Wärme transmutirt und zu Essig worden«. Nachher nahm man an, der Weingeist werde durch Aufnahme salziger Partikeln (namentlich des Weinsteins) zu Essig. Becher meint in seiner Physica subterranea (1669), der Essig unterscheide sich dadurch von dem Weingeist, daß der erstere mehr salziges (saures), der letztere mehr schwefliges (brennbares) Element in sich enthalte; aciditas vini oritur, cum partes sulphureae rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehunt, miscent, et rarefaciunt, cum deinde accedente ulteriori calore reliquae salinae partes quoque rarefiunt, acetum producitur. — Acetum gravior fit (als der Weingeist) ob admixtas, excitatas et praedominantes partes salinas, quae sulphureo spiritui adhaerent, eumque tamquam subtilem saponem, aut alcali, faciunt. Der Weingeist gehe in die Zusammensetzung des Essigs mit ein, und Diejenigen seien im Irrthum, welche den Wein kochen, damit der Geist verfliege und der Rückstand um so schneller sauer werde; nam cum acetum mixtum sit, quod non tantum ex salinis, sed etiam ex sulphureis partibus constat, male fit, si potiores aceti partes arceantur. Der Essig bilde sich auch, ohne daß Weingeist entweiche, und zwar werde der Wein selbst in einem hermetisch verschlossenen Glasgefäß zu starkem Essig, wenn auch nur langsam; nam cum extrinseco calore interna corpuscula salina rarefieri, ac partes sulphureas circumdare, imo vincere debeant, longius tempus requiritur. — N. Lemery glaubte wirklich in seinem Cours de Chymie (1675), mit der Bildung des Essigs sei eine theilweise Verflüchtigung des Weingeistes wesentlich verbunden, stimmte aber im Uebrigen mit Becher überein. Les vins deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans une seconde fermentation; cette dissolution se fait ordinairement quand le vin commence à vieillir; il se fait quelque dissipation des esprits les plus subtils, car le tartre s'introduisant à leur place, il fixe et il embarasse le reste des esprits qui sont restez dans le vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action. Cette fixation fait que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité; et il ne se trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'on a fait le vinaigre. Spä-

ter sagt er noch einmal, daß l'acide du vinaigre consiste dans un sel essentiel ou tartareux. — Stahl meint an einer Stelle seiner Zymotechnia (1697), wie Becher, die Essigsäure sei eine innige Vereinigung von Säure und Weingeist, und der letztere sei in dem Essig enthalten (vergl. unten bei Aceton); an einer anderen sagt er, es werde wohl bei der Essiggährung ein großer Theil des Weingeistes entmischt, und dieser trage zur Bildung der Essighefe bei. Mit diesen Erklärungen beruhigte man sich längere Zeit; Macquer meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chymie, man könne sich zwar über den Vorgang bei der Essiggährung keinen deutlichen Begriff machen, aber es scheine, als ob dabei eine innige Verbindung der sauren Theile des Weins mit den brennbaren vor sich gehe.

Essigsäure. Bildung und Constitution.

Als man die Gasarten genauer studirte und fand, daß die gewöhnliche Salzsäure, die Flußsäure und andere aus Wasser und einem absorbirten Gas bestehen, glaubte man, dies sei auch bei dem Essig der Fall. Priestley behauptete in seinen Experiments and Observations on different Kinds of air (1775), in dem Essig sei ein vegetable acid air enthalten, nahm aber diese Angabe in seinen Experiments and Observations relating to various Branches of natural Philosophy (1779) wieder zurück.

Daß die Essigsäure aus dem Weingeiste durch Sauerstoffaufnahme entstehe, behauptete zuerst Lavoisier in seiner Abhandlung über die Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und organische Substanzen, welche in den 1788 publicirten Abhandlungen der Pariser Akademie für 1786 enthalten ist. In dem Traité élémentaire (1789) sagt er, es folge dies daraus, daß der Wein nur unter Einwirkung der Luft zu Essig werde, daß sich dabei das Luftvolum verringere, und daß man Wein in Essig verwandeln könne, indem man ihn auf andere Weise oxydire. — Wo er in dieser Schrift über die Weingährung handelt, betrachtet er die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure als bekannt und stützt darauf eine Rechnung (seine Angabe ist, auf Procente berechnet: 25,0 Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff, 68,7 Sauerstoff); wo er von der Essiggährung handelt, sagt er, das Verhältniß der Elemente in der Essigsäure sei noch nicht bekannt. — Der Sauerstoffgehalt der Essigsäure war indeß von Lavoisier und seinen Anhängern schon früher, der Analogie nach, vermuthet worden, und es behauptete Berthollet 1786 (in den Pariser Memoiren für 1783), der (aus Grünspan durch Destillation erhaltene) Radicalessig sei sauerstoffreicher, als der gewöhnliche Essig. In Folge dessen unterschieden die französischen Che-

Essigsäure. Bildung und Constitution.

miker bei Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1789) acide aceteux und acide acetique, und obgleich Lavoisier in seinem Traité (1789) ausdrücklich sagte, es müsse dies erst noch durch entscheidendere Versuche bewiesen werden, nahmen doch Viele diese Verschiedenheit, eine essichte und eine Essigsäure, an. Adet zeigte 1798, daß dieser Unterschied nicht gegründet sei; Chaptal wollte ihn hingegen beibehalten haben, und behauptete, die Essigsäure enthalte weniger Kohlenstoff als die essichte Säure. Dabit vertheidigte noch 1801 die Ansicht, der Sauerstoffgehalt sei in der ersteren Säure größer, als in der letzteren. Trommsdorff erklärte sich 1799 dafür, daß beide Säuren als identisch anzusehen seien; definitiv wurde dieser Gegenstand durch Darracq's Versuche (1802) entschieden, und Berthollet selbst meinte 1803 in seiner Statique chimique, die Behauptung, neben der Essigsäure existire noch eine, die sich dazu verhalte wie schweflige oder phosphorige Säure zur Schwefel- oder Phosphorsäure, sei une exubérance d'une théorie féconde et nouvelle gewesen.

Proust behauptete 1803, in die Zusammensetzung der Essigsäure gehe auch Stickstoff mit ein, was durch Trommsdorff 1805 widerlegt wurde. — Die quantitative Zusammensetzung dieser Säure wurde zuerst durch Berzelius 1814 richtig bestimmt; zu derselben Zeit wurde die des Alkohols durch Th. v. Saussure ermittelt, und damit waren die nöthigen Vorkenntnisse zur Erklärung, wie der letztere in die erstere verwandelt wird, erlangt. — Lavoisier's Nachfolger hatten meist angenommen, der Alkohol bilde durch Oxydation neben der Essigsäure auch Kohlensäure, und Saussure hatte 1804 behauptet, die erzeugte Kohlensäure betrage dem Raume nach ebenso viel, als Sauerstoffgas bei der Umwandlung absorbirt werde. Zu einer besseren Einsicht leiteten vorzüglich die Wahrnehmungen über die Einwirkung des Platinschwarzes auf Alkohol (vergl. Seite 226). Döbereiner fand 1822, daß sich hierbei nur Essigsäure und Wasser, und keine Kohlensäure, bilden; er ermittelte die Quantität des zur Essigbildung nöthigen Sauerstoffs und gab für die Entstehung des Essigs aus Weingeist die noch jetzt als richtig anerkannte Erklärung. Der Erkenntniß, daß die Essigbildung eine Art Verbrennungsproceß des Alkohols sei, folgte die rationelle Begründung der Schnellessigfabrication sogleich nach.

Die Eigenschaft des Essigs, Metalle anzugreifen, war den Alten wohlbekannt; an dem Golde schätzte man vorzüglich, daß es vom Essig nicht verändert werde (vergl. Seite 205). So waren die essigsauren Salze die

ersten künstlich dargestellten Salze; zu der Betrachtung der früheren Kenntnisse über dieselben wollen wir uns jetzt wenden.

Sehr frühe wurde bereits das essigsaure Kupferoxyd bereitet; Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon in seiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien). Nachdem er die Bereitung des Bleiweißes beschrieben hat (vergl. Seite 135), sagt er, auf ähnliche Weise entstehe auch der Grünspan (ἰός); Kupfer werde über Weintrestern (ὑπὲρ τρυγός, welches Wort auf jeden Abfall von der Weinbereitung, Trestern, Hefen und Weinstein bezogen wurde) gelegt, und was sich daran ansetze, abgeschabt. Dioskorides sagt, Grünspan (geschabter Grünspan, ἰὸς ξυστός, wie er ihn nennt) entstehe, indem man ein kupfernes Gefäß oder eine Kupferplatte über starkem Essig aufhänge, oder indem man Kupfer über saure Trestern (στέμφυλα ὀξίζοντα) schichte, oder den Abfall von der Bearbeitung des Kupfers mit Essig benetze. Häufig wurde indeß damals der Grünspan mit anderen Kupferverbindungen verwechselt; so sagt Dioskorides, zwei Arten von Grünspan entstehen in den cyprischen Kupferbergwerken, eine, welche auf dem Erz ausblühe, und eine, welche im Sommer aus einer Grube ausfließe. Ebenso heißt bei ihm auch ein grünes Kupferpräparat, welches durch Reiben von Urin in einem kupfernen Mörser bereitet wurde, ἰός (vergl. Seite 167). Plinius theilt über den Grünspan fast dasselbe, wie Dioskorides, mit. Wie die Alten die Verfälschungen dieses Präparates, — Bimsstein oder Eisenvitriol — erkannten, habe ich schon im II. Theile, Seite 51, besprochen.

Essigsaures Kupferoxyd.

Ich habe bereits Seite 169 der Unsicherheit erwähnt, welche hinsichtlich der Bedeutung des Wortes cuperosa in den Uebersetzungen von Geber's Schriften stattfindet. In späterer Zeit ging dieses Wort (namentlich couperose in der französischen Sprache) auf Kupfervitriol und selbst auf Vitriol ganz im Allgemeinen; es ist indeß möglich, daß der von Geber gebrauchte Ausdruck, welchen die Uebersetzer durch cuperosa wiedergaben, eigentlich Grünspan bedeutete. In diesem Falle wäre wohl Geber als der Entdecker des krystallisirten essigsauren Kupfers zu betrachten; in seiner Schrift de investigatione magisterii heißt es: De cuperosae praeparatione: cuperosa dissolvenda est in aceto distillato, clarificanda per filtrum, et congelanda, et sic est munda. — Wahrscheinlich kannte auch Basilius Valentinus den krystallisirten Grünspan; die Stellen, welche

Essigsaures Kupferoxyd.

darüber zu handeln scheinen, sind indeß dadurch undeutlich, daß Basilius bestimmt manchmal unter Essig Schwefelsäure versteht (vergl. Seite 333); wo er mitunter Auflösung des Kupfers in Essig, Calciniren des entstehenden Vitriols an der Luft, Austreiben der Säure durch starke Hitze, Auflösen von Eisen in der so erhaltenen Säure, Calciniren und Destilliren des gebildeten Eisenvitriols und Bereitung einer starken Säure, von welcher man im Wasserbad das Phlegma abziehen könne (vergl. Seite 303 des III. Theils), vorschreibt, muß er nothwendig unter Essig Schwefelsäure verstanden haben, denn nur auf diese Säure paßt, was er angiebt. Unter den vielen Vorschriften, Grünspan in Essig zu lösen und zu einem Vitriol (einem krystallisirten Metallsalz) zu machen, mögen indeß auch manche auf wirklichen Essig Bezug nehmen. Die Bereitung des krystallisirten essigsauren Kupfers ist den späteren Chemikern bekannt; in der 1789 aufgestellten antiphlogistischen Nomenclatur wurde es von dem gemeinen Grünspan als acétite de cuivre cristallisé vom acétite de cuivre avec excès d'oxide de cuivre unterschieden.

Für den Körper, welcher bei den Griechen ἰός bei den Römern aerugo hieß, kommen im Deutschen die Bezeichnungen Grünspan und Spangrün schon im 15. Jahrhundert vor. Schon zu jener Zeit war die Ansicht herrschend, diese Bezeichnung bedeute eigentlich Spanischgrün (aerugo, Grünspan oder Spanschgrün, quod primo ab Hispanis ad Germanos sit allata, erklärt Agricola); Andere erklären das Wort so, daß es eigentlich Kupferspan-Grün (von der Anwendung von Kupferspänen zu seiner Bereitung) bedeuten solle.

Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd.

Geber scheint bereits essigsaures Zinkoxyd gekannt zu haben; Tutia calcinatur, et resolvitur in aceto distillato, et sic est praeparata, sagt er in der Schrift de investigatione magisterii. Ebendaselbst ist von dem essigsauren Eisenoxyd die Rede: Crocus ferri dissolvendus est in aceto distillato, et est clarificandus, et haec aqua rubicunda, crocea congelata, dat tibi crocum aptum, et est factum.

Essigsaures Kali.

Essigsaures Kali in Auflösung war, nach Plinius, schon bei den Alten als Arzneimittel gebräuchlich, freilich nur im unreinen Zustande, wie es durch Auflösen von Asche in Essig erhalten wurde. Raymund Lull erhielt dieses Salz schon im festen Zustande, als er Holzasche mit Essig

auszog und abdampfte (vergl. Seite 6), ohne indeß die Eigenthümlichkeit desselben zu beachten. Philipp Müller, ein Arzt zu Freiburg im Breisgau, dessen Miracula et mysteria chymico-medica 1610 zuerst veröffentlicht wurden, erwähnt darin des trocknen Salzes zuerst unter dem Namen terra foliata. — Die Essigsäure und die Weinsteinsäure wurden damals nicht für verschieden gehalten, und deshalb (auch mit Beziehung darauf, daß das essigsaure Kali meist aus calcinirtem Weinstein dargestellt wurde) erhielt das Kalisalz der ersteren Säure die Benennungen tartarus vini oder tartarus regeneratus (so in Tachenius' Hippocrates chymicus, 1666, und noch in Boerhave's Elementis chemiae, 1732), arcanum tartari u. a.

Essigsaures Kali.

Das essigsaure Ammoniak wurde im Anfange des 17. Jahrhunderts als Arzneimittel bekannt, wo es Raymund Minderer, ein aus Augsburg gebürtiger und 1621 verstorbener Arzt, besonders empfahl, nach welchem es auch als spiritus oder liquor ophthalmicus Mindereri bezeichnet wurde. Daß dieses Arzneimittel aus Essigsäure und flüchtigem Laugensalz bestehe, zeigte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus 1666. Oft wurde während der vorigen Jahrhunderte dieses Präparat auch als sal ammoniacum liquidum oder flüssiger Salmiak bezeichnet, weil es das einzige Ammoniaksalz war, das man nur in dem flüssigen Zustande kannte. — Essigsaures Natron stellte schon Duhamel 1736 dar (vergl. Seite 32); im krystallisirten Zustande scheint es zuerst J. F. Meyer zu Osnabrück erhalten zu haben, welcher desselben in seinen »alchymistischen Briefen« 1767 erwähnt.

Essigsaures Ammoniak.

Essigsaures Natron.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd kannte Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Da der distillirte reine Essig auf den zerstörten Saturnum gegossen und in der Wärme der heiligen Marien« (im Wasserbad) »erhalten wird, so verlieret er seine Säure ganz und gar, und wird süße wie ein Zucker; dann des Essigs zwei oder drei Theile davon abdistillirt, und in Keller gesetzt, so wirst du schöne weiße durchsichtige Steine finden, gleich den Crystallen«. In seinen »Schlußreden« giebt er an: »Man extrahirt vom calcinirten Saturno mit aceto distillato ein crystallisch Salz«. Am ausführlichsten spricht er über die Bereitung des Bleizuckers in seinen »Handgriffen«, wo er vom Particular Saturni handelt; hier lehrt er ihn aus Bleiweiß darstellen, und meint, »die Crystalle sehen wie ein schöner

Essigsaures Bleioxyd.

Essigsaures Bleioxyd.

geläuterter Zucker oder Salpeter«. Bald wurde dieser Körper auch allgemein als Bleizucker bezeichnet; saccharum plumbi quintessentiale heißt er in Libavius' Alchymia (1595).

Das basisch essigsaure Bleioxyd wurde noch früher dargestellt; auf dasselbe geht wohl folgende Stelle aus Geber's Schrift de investigatione magisterii: Cerussa dissolvenda est, in aceto purificanda, deinceps a grossioribus, et id quod ut lac emanaverit, congelandum est in sole, vel lento igne, et est praeparata. Daß eine solche Auflösung sich so leicht weiß trübt, ließ sie noch lange Zeit als lac, gewöhnlich als lac virginale, bezeichnen. Mitunter wurde auch das milchige Ansehen noch stärker dadurch hervorgebracht, daß man zu der essigsauren Bleilösung Alkali setzte; so sagt Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte lac virginis durch Auflösen von Bleiglätte in Essig, und Vermischen mit Alkali. Lac virginis ad caerussandam faciem wird nach Libavius' Alchymia (1595) dargestellt durch Auflösen von Blei in Essig; solvitur in lacteum liquorem. N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Lösung des Bleiweißes in Essig: quand on le mesle avec beaucoup d'eau, il se fait un lait qu'on appelle virginal. Bei Boerhave hat lac virginale dieselbe Bedeutung, aber lac virginis geht bei diesem Schriftsteller auf eine mit Wasser versetzte geistige Lösung von Benzoëharz. — Eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd wurde besonders seit 1760 öfters als Heilmittel angewandt, zu welcher Zeit es hauptsächlich der Franzose Goulard empfahl, nach dem es auch als Goulard's Bleiextract oder (mit Weingeist vermischt) als Goulard'sches vegetomineralisches Wasser benannt wurde.

Aceton.

Bei der Destillation des Bleizuckers wurde schon sehr früh die Bildung einer eigenthümlichen Flüssigkeit beachtet, welcher später, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und die erst wieder in den letzteren Jahrzehnten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat. — Man hat in neuerer Zeit den ganzen Inhalt von Ripley's (1471) geschriebenem Compound of Alchymie oder dem »Buch der zwölf Thore« als auf die Darstellung des essigsauren Bleies und seiner Destillationsproducte gehend betrachtet, welche Ansicht indeß bei näherer Einsicht jenes Tractates mehr als gewagt erscheint; die Eigenschaften, welche hier einzelnen mysteriös bezeichneten Körpern beigelegt werden, lassen

sich manchmal auf eine der genannten Substanzen beziehen, aber im Allgemeinen sind sie nicht damit in Uebereinstimmung zu bringen, und wenn man die genannte Schrift mit steter Rücksicht auf jene Behauptung durchgeht, so erweist sich diese nicht als wahrscheinlich. — Ungewiß bin ich, ob die Angabe des Basilius Valentinus in der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« auf ein Destillationsproduct des Bleizuckers geht, wo er sagt, man könne daraus ein rothes Oel bereiten. Gewiß ist aber, daß man gegen das Ende des 16. Jahrhunderts diese Destillationsproducte auffing; Libavius sagt in seiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch starke Hitze die Quintessenz aus. Aceton.

Genauer untersuchte man diese Quintessenz während des 17. Jahrhunderts. Beguin sagt in seinem Tirocinium chemicum (1608), der Bleizucker liefere bei der trocknen Destillation eine geistige und zwei ölartige (eine blutrothe und eine gelbliche) Flüssigkeiten. — Boyle bespricht in seinem Chemista scepticus (1661) hauptsächlich die Eigenthümlichkeit des geistigen Destillationsproductes, dessen er an mehreren Stellen erwähnt, und von welchem er glaubte, es entstehe aus dem Essig, indem dieser einige seiner Bestandtheile verliere und bei dem Blei zurücklasse. Facta per se sacchari Saturni distillatione, liquorem valde penetrantem deprehendi, sed nullatenus acidum, atque odore, aliisque qualitatibus, aeque ac sapore, a spiritu aceti vinosi discrepantem; qui spiritus quasdam suarum partium reliquisse videbatur, firmiter admodum capiti mortuo unitas, quod, naturae licet plumbeae, odore, colore etc. a minio differebat. — — — Si spiritum aceti vini calcinato plumbo affuderis, sal liquoris acidum sua cum metallis partibus, licet insipidis, commixtura sacchari-nam dulcedinem intra paucas horas acquiret; atque hae salinae partes, intenso igne a plumbo, cui immixtae erant, distillatae, post se metallum relinquent, in quibusdam qualitatibus ab eo, quod erat, alteratum, illaeque ipsae partim in corporis unctiosi, seu olei, partim in phlegmatis forma ascendent; ut plurimum vero in forma subtilis spiritus, qui, praeter complures qualitates novas quas nunc animus non est annotare, forti instructus est odore, admodum ab odore aceti diverso, saporeque penetranti, omnino tum ab aciditate spiritus aceti, tum a dulcedine sacchari Saturni discrepante. In den Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles (1679) machte Boyle auch darauf aufmerksam, daß bei der Destillation des essigsauren Kali's eine

Aceton. geistige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und starkem Geschmack übergehe.

Boyle giebt an, daß mehrere Chemiker seiner Zeit die ölartigen Destillationsproducte des Bleizuckers für den verflüchtigten schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Bleies hielten; er selbst trat indeß dieser Ansicht nicht bei. Ueber die Entstehung des geistigen Destillats entwickelte zuerst Becher bestimmtere Ansichten, bei welchem auch zuerst der Brennbarkeit dieses Destillats deutlich erwähnt wird. Boyle hatte es wahrscheinlich gefunden, daß dieser geistige Körper aus dem Essig entstehe, indem dem letzteren etwas von seinen Bestandtheilen entzogen werde; Becher führte dieses weiter aus, indem er seine Ansichten über die Constitution des Essigs dabei zu Grunde legte. Wie schon oben (Seite 283 u. 336) berichtet wurde, bestimmte Becher den Unterschied zwischen Weingeist und Essig dahin, daß der erstere mehr schwefliges, der letztere mehr salziges (saures) Element enthalte, und er erklärte daraus, weshalb der erstere brennbar, der letztere sauer sei. Daß aber in dem Essig auch noch schwefliges Element neben dem salzigen enthalten sei, lasse sich daraus erweisen, daß nach der Abscheidung der salzigen Theilchen des Essigs dieser zu einer brennbaren, also schwefliges Element vorwaltend enthaltenden, Flüssigkeit werde; eine solche Abscheidung gehe aber vor sich bei der Destillation des Bleizuckers. So sagt Becher in der Physica subterranea (1669): Cujus (seiner Ansicht über die Constitution des Essigs) veritas manifeste apparet, si spiritum aceti super plumbum fundas, quod rarefacta corpuscula aceti illico aggredietur, implebitque rarefactos spiritus poros, et novum mixtum seu decompositum faciet, quod saccharum Saturni, ob dulcedinem, vocare solent. Nam cum pori partium salinarum rarefactarum per intercompositionem corpusculorum plumbeorum satiantur et constringuntur, ex liquiditate in salis consistentiam, ex acredine in dulcedinem mutantur. — Interim particulis salinis ex parte sic constrictis et densatis, particulae sulphureae latitantes rursus liberantur; unde contingit, quod si spiritus aceti cum plumbo, in concluso vase per aliquod tempus digestus et dulcificatus, destilletur, non amplius spiritus aceti, sed rursus spiritus vini ardens in lucem prodeat. — — Caeterum si praefatum sic nuncupatum saccharum Saturni, intermistum calce Jovis (Zinnoxyd) vel arena vel terra fluxum prohibente, destilletur, ac igne fortiori urgeatur, oleum prodibit, quod partes quasdam plumbi secum avexit; quibus separatis

subtilis spiritus oritur, magnarum virium tam interne quam externe. Jeder Essig enthalte also brennbare Bestandtheile in sich, und diejenigen Chemiker müßten mit schwacher Säure gearbeitet haben, qui spiritus ardentis existentiam in saccharo Saturni prorsus negarint, et inter non-entia chymica posuerint. Becher glaubte hier an eine wirkliche Wiederherstellung des Weingeistes aus dem Essig; man darf sich durch seine Behauptung, dieser spiritus ardens sei verschieden von dem spiritus aceti, nicht zu der Annahme verleiten lassen, er habe einen Unterschied zwischen Weingeist und Essiggeist (in der neueren Bedeutung dieses Wortes) angenommen, sondern spiritus aceti bezeichnet bei ihm die reine Essigsäure. — Von der Bildung einer brennbaren Flüssigkeit spricht Becher auch in seinem Alphabetum minerale (1682): Notandum est, reactione aceti spiritus super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas, ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni, improprie sic vocant. — Der Entstehung dieses brennbaren Körpers erwähnten bald noch andere Chemiker. N. Lemery lehrt in seinem Cours de chymie (1675), den esprit ardent de Saturne durch Destillation des Bleizuckers darzustellen, und er sagt über die Entzündlichkeit dieser Substanz: L'esprit de Saturne n'est inflammable, que par une portion d'esprit de vin, qui demeure toujours envelopée dans le vinaigre, et qui avait esté chariée avec les acides, dans les pores du plomb, lors qu'on avait fait le sel de Saturne; car quand on pousse le feu, pour distiller ce sel, les acides se brisent et laissent l'esprit de vin en liberté; aussi l'esprit de Saturne n'a-t-il aucun goust acide. Stahl sagt in seiner Zymotechnia (1697): daß der Weingeist mit Säure zu Essig verbunden sei, zeige das Experiment, wenn man Essig mit Blei sättige und erhitze; zuerst gehe dann Wasser über, dann aber ein brennbarer Spiritus, soviel dessen durch die Hitze von dem sauren Element getrennt werden könne, welches letztere durch stärkere Anziehung zu dem Metall zurückgehalten werde. Geheimnißvoller spricht über diesen Gegenstand Kunkel in seinem am Ende des 17. Jahrhunderts geschriebenen Laboratorium chymicum; er sagt von dem Essig: »Man kann die Säure guten Theils in einen spiritum ardentem übertreiben, und wer da weiß, wie er den acetum destillatum guten Theils in einen spiritum vini verwandeln kann, der brauchet hiervon keinen Unterricht; wie ich denn auf dieses Mal solches auch nicht lehren werde«; und weiter: »daß der Essig kein pures acidum alleine sey,

Aceton.

Aceton. erhellet daraus, daß man ein gut Theil brennenden spiritum, durch einen besonderen Zusatz, welcher keines spiritus theilhaftig, davon scheiden und selbigen ganz verändern kann«.

Den Unterschied dieses brennbaren Spiritus von dem Weingeist erkannte Boerhave. In seinen Elementis chemiae (1732) spricht er von der Veränderung der Bestandtheile der chemischen Verbindungen (vergl. Theil II, Seite 348), und beurtheilt diese auch danach, ob ein Salz bei der trocknen Destillation die Säure unverändert wieder fahren läßt. Si acetum stillatitium fortissimum ebulliendo calcem plumbi eroserit, hincque fuerit factum saccharum dictum Saturni: constabit quidem acido aceti attracto in elementa plumbi; verum quoties sal hic plumbi de retorto igne destillat violento, non reddet aceti spiritum, sed liquorem singularem, in igne inflammabilem. — — Fieri potest, ut acidae aceti partes quibusdam partibus plumbi sic adunentur, ut in destillatione renuant a se mutuo recedere, sed facilius unitae adscendant. Fallitur itaque qui putaret, acidum aceti attactu plumbi ita fuisse conversum in novum liquoris inflammabilis genus. Boerhave spricht in dem II. Theile seines Lehrbuchs auch von der Destillation des essigsauren Kali's, sagt aber hier nur, man erhalte dabei ein wahres Oel.

Später wurde das entzündliche Destillat aus dem Bleizucker wenig mehr beachtet. H. M. Rouelle erwähnt noch desselben, aber kurz, in seinem Tableau de l'analyse chymique (1774); vier Jahre später gab Macquer in seinem Dictionnaire de chymie nur an, nach Bucquet's Beobachtung erhalte man durch Destillation des Bleizuckers eine übelriechende Essigsäure, welche viel schwächer sei, als die durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer dargestellte. Erst 1805 wurde dieser Gegenstand wieder bearbeitet; Trommsdorff gab damals an, durch die trockne Destillation von essigsaurem Kali oder Natron werde eine Flüssigkeit gebildet, welche das Mittel zwischen Alkohol und wahrem Aether halte. Die Gebrüder Derosne, Apotheker zu Paris, untersuchten 1807 die eigenthümliche Flüssigkeit, welche dem aus essigsaurem Kupfer destillirten Essig beigemischt ist; sie fanden, daß die stärkste auf diese Art erhaltene Essigsäure specifisch leichter sei, als die schwächere, bei der Destillation zuerst übergehende, und daß jenes auf der Beimengung einer Flüssigkeit beruhe, welche specifisch leichter sei, als Wasser, und welche den Aetherarten ähnlich sei; sie nannten dieselbe Ether pyroacetique. Chenevix zeigte 1809, daß sich bei der Destillation aller essig-

sauren Salze immer dieselbe eigenthümliche Flüssigkeit bilde, die er Esprit pyro-acetique nannte, deren Eigenthümlichkeit er erwies, und von welcher er glaubte, sie enthalte weniger Sauerstoff als die Essigsäure. Macaire und Marcet d. J. untersuchten denselben Körper 1824, Matteucci 1831; Liebig bestimmte in demselben Jahre die Zusammensetzung desselben richtig. Die späteren Untersuchungen über das Aceton und die Betrachtungsweisen über seine rationelle Constitution sind bekannt.

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

Mit der Bereitung des Weins mußte auch bald Anlaß zur Kenntniß des Weinsteins gegeben sein; doch wird dieser bei den Alten nicht durch einen besonderen Namen bezeichnet, sondern überhaupt als Abfall vom Wein oder Hefe, als τρύξ bei den Griechen, als faex vini bei den Römern. Daß damals schon Alkali aus diesem Körper gebrannt wurde, habe ich bereits Seite 4 f. dieses Theiles erwähnt. — Der Name Tartarus kommt bei den Alchemisten erst seit dem 11. Jahrhundert vor; er findet sich bei Garlandus oder Hortulanus (vergl. Theil II, Seite 156), den man in jene Zeit setzt, und allen späteren. Im Anfang wird dieses Wort immer tartarum, später erst tartarus geschrieben. Das Wort tartar soll eine arabische Bezeichnung für Weinstein sein, und tartarum oder tartarus wären also nur Latinisationen desselben; wie Paracelsus später diese Bedeutung von Tartarus mit der mythologischen des gleichlautenden griechischen Wortes in Zusammenhang brachte, wurde schon Theil I, Seite 101, angeführt. Später bedeutet Tartarus die verschiedenartigsten Dinge: alle Salze, welche aus der durch Brennen zu erhaltenden Basis des Weinsteins dargestellt wurden, wie tartarus vitriolatus (schwefelsaures Kali), tartarus regeneratus (essigsaures Kali) u. a.; nach Paracelsus' Ansichten jeden freiwilligen Niederschlag, auch aus thierischen Flüssigkeiten (so wird noch bei van Helmont das Sediment aus dem Harn als tartarus urinae benannt); endlich jedes Salz einer vegetabilischen Säure, das dem Weinstein irgend ähnlich ist (so wird bei Angelus Sala das Sauerkleesalz als tartarus bezeichnet); vorzugsweise ging das Wort jedoch immer auf den eigentlichen Weinstein.

Die älteren Angaben über die Constitution des Weinsteins sind meist sehr undeutlich. Geber (vergl. Seite 331) scheint den weinsteinhaltigen Traubensaft für eine Säure gehalten zu haben, sofern er ihn als Auflösungs-

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

mittel dem Essig an die Seite stellt. Lange Zeit wurde fast allgemein der Weinstein selbst nicht für ein Salz, im jetzigen Sinne dieses Wortes, gehalten; man leugnete, daß Kali darin vor der Verbrennung bereits existire (vergl. Theil III, Seite 42 ff.). Sehr oft wird der Weinstein zwar schon in dem 17. Jahrhundert als ein salziger Körper bezeichnet, aber man muß sich hier erinnern, daß das Wort Salz damals auch auf die Säuren ging, und für eine Säure hielt man den Weinstein. Mit dieser Säure glaubte man durch Behandlung mit Alkali ein Salz zu bilden, aus welchem eine zugesetzte stärkere Säure die schwächere (den Weinstein) wieder abscheide; man erklärte auf diese Weise die Beobachtung, welche schon Stahl in dem Specimen Becherianum (1702) mittheilte, daß nämlich ein sehr reiner Weinstein durch Sättigen des rohen Weinsteins mit kohlensaurem Kali, Filtriren und Zusetzen von Schwefelsäure erhalten werden könne. So meint noch Boerhave 1732 in seinen Elementis chemiae, die Säuren existiren nur selten in fester Gestalt, und nur in den Pflanzensäuren und dem Weinstein habe man feste Säuren; und wo er von der Destillation des Weinsteins handelt, sagt er, dies sei eine höchst merkwürdige Operation, da hier schon bei mäßiger Wärme ein Alkali aus Säure erzeugt werde (tota massa tartari erat ubique mere acida; — — sola actione ignis non magni maxima totius molis pars convertitur ex acida in alcalinam veram sinceram). So glaubten Duhamel und Grosse, welche 1732 und 1733 der Pariser Akademie Versuche über die Bereitung von auflöslichem Weinstein vorlegten, der gewöhnliche Weinstein sei im Wesentlichen eine wahre Säure, wie der Essig. Noch in der preußischen Pharmakopöe von 1781 wurde der gereinigte Weinstein als acidum Tartari bezeichnet.

Es waren indeß schon früher Versuche angestellt worden, aus welchen man auf den Alkaligehalt des Weinstein's hätte schließen können. Kunkel hatte bereits 1677 in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« angegeben, der Weinstein werde durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kalk in ein Alkali verwandelt; er sagt, es scheiden sich hierbei die erdigen Bestandtheile des Weinsteins ab. Ebenso beobachteten Duhamel und Grosse 1732, daß Weinstein mit Kalkwasser gekocht und filtrirt eine Auflösung gab, welche alkalisch schmeckte; sie urtheilten übrigens auch, der unlösliche Körper (weinsteinsaurer Kalk), der sich hierbei bilde, sei erdige Verunreinigung, die dem Weinstein beigemengt gewesen sei, und die Krystalle, die in der abfiltrirten Flüssigkeit entstanden (das neutrale wein=

steinsaure Kali) hielten sie für weinsteinsauren Kalk. Sie beobachteten auch, daß viele Salpetersäure mit dem Weinstein wahren Salpeter bildet, und hier sagen sie, die Salpetersäure wirke auf die Basis des Weinsteins, während sonst in ihrer Abhandlung nichts von einer Basis des Weinsteins gesagt, sondern dieser immer als eine Säure betrachtet wird. In ihrer Arbeit von 1733 gaben sie an, in dem Weinstein sei schon etwas von einem erdigen Bestandtheile enthalten, aber nur sehr wenig im Vergleich zu der Säure; jener erdige Bestandtheil sei vielleicht an die fettige Materie, die sie auch im Weinstein annahmen, gebunden. — Später, 1764, bewies Marggraf, daß das Alkali, welches man aus dem Weinstein durch Verbrennen erhalten kann, darin schon präexistirt (vergl. Theil III, Seite 47). Marggraf hatte hier sein Augenmerk nur auf den alkalischen Bestandtheil des Weinsteins gerichtet; er zerlegte ihn mit Kalk, ohne zu bestimmen, was sich hierbei mit dem Kalk vereinige. Dieses ermittelte Scheele, welcher 1769 den weinsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure zerlegte, und die Weinsteinsäure so isolirte.

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

Ich habe schon im I. Theile, Seite 256, erwähnt, daß Scheele's Arbeit zuerst nicht berücksichtigt wurde. Einige Angaben sagen aus, Scheele habe sie an Bergman mitgetheilt, der sie nicht beachtet habe, andere, die Untersuchung sei der Stockholmer Akademie vorgelegt worden, die sie aber für einerlei mit den Marggraf'schen Versuchen gehalten habe. 1770 wurde diese Entdeckung in einer unter Retzius' Namen erschienenen Abhandlung durch die Schriften der Stockholmer Akademie publicirt; aus dieser scheint hervorzugehen, es habe Scheele die Weinsteinsäure nur im flüssigen Zustande gekannt, und Retzius sie zuerst krystallisirt erhalten. — Wahrscheinlich ohne von diesen Untersuchungen Kenntniß zu haben, veröffentlichte auch G. F. Rouelle 1771, daß die Säure des Weinsteins (dessen Alkaligehalt auch er schon früher erkannt hatte, vergl. Theil III, Seite 48) sich auf Kalk oder Bittererde übertragen lasse, und damit unlösliche Salze bilde, aus welchen man die Säure wieder abscheiden könne.

Entdeckung der Weinsteinsäure.

Die Eigenthümlichkeit der Weinsteinsäure wurde sogleich fast allgemein anerkannt. — Monnet's Behauptung (1774), diese Säure sei nur verlarvte Salzsäure, und der Weinstein eine Verbindung von Salzsäure, Laugensalz und einer schleimigen und öligen Erde, wurde nicht beachtet. Hermbstädt hielt 1782 die Weinsteinsäure und die Essigsäure nicht für wesentlich

verschieden; nur seien der letzteren mehr ölige Theilchen, der ersteren hingegen etwas Alkali beigemischt.

Neutrales weinsteinsaures Kali.

Das neutrale weinsteinsaure Kali ist seit dem 16. Jahrhundert bekannt; es wurde früher manchmal als Samech Paracelsi bezeichnet, nachher gewöhnlicher, nach der Bereitung aus Weinstein und Weinsteinsalz (kohlensaurem Kali), als tartarus tartarisatus, oder auch als tartarus solubilis. Die Ansichten über den leichtlöslichen Weinstein waren lange Zeit sehr verworren, namentlich in der Beziehung, ob es mehrere Arten desselben gebe; so glaubten Einige, es gebe leichtlöslichen Weinstein mit Kali- oder mit Kalkgehalt, je nachdem man den Weinstein mit Kali oder mit Kalk neutralisirt habe. Erst um 1770 wurde es durch die Untersuchungen von Marggraf und G. F. Rouelle klar, daß auch der mit Kalk bereitete tartarus solubilis Kali zur Basis habe.

Tartarus boraxatus.

Daß der Weinstein auch durch Zusatz von Borax löslich werde, entdeckte Le Fèvre 1728; daß Boraxsäure auf den Weinstein eine ähnliche Wirkung ausübt, Lassone 1754. Beide Präparate wurden als tartarus boraxatus, das mit Zusatz von Borax bereitete auch als cremor tartari solubilis bezeichnet. — Das letztere wurde für die Alchemisten dadurch interessant, daß es zu einer Verwandlung von unedlen Metallen in Gold brauchbar sein sollte. Dr. Constantini, ein Arzt zu Melle bei Osnabrück, mischte 1755 eine Auflösung desselben mit Quecksilbersublimat, und hielt den nach einiger Zeit sich absetzenden glänzenden Körper für den mercurius Philosophorum, da der Rauch der erhitzten Substanz Silber und Blei vergolde. Diese »Constantini'sche Vergoldung«, welche 1767 durch J. F. Meyer's »Alchymistische Briefe« bekannt wurde, machte damals vieles Aufsehen, indem die Alchemisten darin ein sicheres Zeugniß für die Wahrhaftigkeit ihrer Kunst zu haben glaubten. Gren hielt es noch der Mühe werth, zu zeigen, daß auf die angegebene Weise kein Gold gebildet werde.

Weinsteinsaures Natron-Kali.

Das weinsteinsaure Natron-Kali wurde um 1672 durch Pierre Seignette († 1719), einen Apotheker zu Rochelle, entdeckt, welcher zu jener Zeit es als ein sehr wirksames Heilmittel in mehreren Schriftchen anpries. Es wurde als Polychrest-Salz, Seignette-Salz, Rochelle-Salz bezeichnet; seine Darstellung blieb ein Geheimniß, bis derselbe Zufall sie kennen lehrte, welcher wahrscheinlich auch Seignette zu der Entdeckung jenes

Salzes geführt hatte. Auch dieser mag — in der Meinung, alle Alkaliarten, die durch Verbrennung von Pflanzen gewonnen sind, seien einerlei Art — Soda angewandt haben, um auflöslichen Weinstein zu verfertigen, und so jenes neue Salz erhalten haben. Boulduc berichtete 1731 an die Pariser Akademie, daß er über die Bereitung des Seignettesalzes vergeblich gearbeitet habe, bis er durch Grosse auf den richtigen Weg geleitet worden sei; dieser habe ihm ein bei der Bearbeitung von Soda erhaltenes Salz mitgetheilt, welches, obgleich krystallisirt, doch alkalische Eigenschaften gezeigt habe (kohlensaures Natron); er habe versucht, ob dieses Alkali mit Weinstein einen tartarus solubilis gebe, und bei diesem Versuche wahres Seignettesalz erhalten. — Zu gleicher Zeit meldete Cl. J. Geoffroy an Sloane nach London (was in den Philosophical Transactions für 1735 publicirt wurde), Seignettesalz bestehe aus Weinstein und Alkali von Alicante (spanischer Soda).

Weinsteinsaures Natron-Kali.

Als der Entdecker des Brechweinsteins wird fast allgemein Adrian van Mynsicht genannt; was man in der neueren Zeit über eine frühere Bekanntschaft mit diesem Präparate, schon vor dem 17. Jahrhundert, behauptet hat, gründet sich auf eine irrige Deutung der Bezeichnungen sal tartari oder lixivium tartari, welche nie auf Weinstein oder Weinsteinlösung, sondern immer auf kohlensaures Kali gehen. Mit dieser Substanz wurde der Antimonkalk, zur Reinigung, schon von dem 15. Jahrhundert an oft behandelt, aber einer Auflösung desselben in ungeglühtem Weinstein wird zuerst im 17. Jahrhundert erwähnt. Mynsicht's Thesaurus et armamentarium medico-chymicum (1631) enthält die Vorschrift, Weinstein mit Crocus metallorum absinthiacus (dem ausgelaugten Product von dem Rösten des Schwefelantimons mit Wermuthsalz) und Kümmelwasser zu kochen, heiß zu filtriren und krystallisiren zu lassen. Glauber lehrte in seinen Furnis novis philosophicis (1648) die Darstellung aus Spießglanzblumen oder Spießglanzglas und Weinstein. Eine Menge von Vorschlägen zur Darstellung dieses Arzneimittels wurde später noch bekannt gemacht, wobei die verschiedenartigsten Antimonverbindungen angewandt wurden; ich kann auf eine Herzählung derselben hier nicht eingehen. Die Bestandtheile des Brechweinsteins, und daß dieser ein Doppelsalz sei, lehrte Bergman in seiner Dissertatio de tartaro antimoniato (1773) kennen; doch waren damals die verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons noch zu wenig unterschie-

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali.

den, als daß eine richtige Bestimmung derjenigen, welche im Brechweinstein enthalten ist, möglich gewesen wäre.

In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts führte sich der Gebrauch noch mehrerer anderer Arzneimittel ein, welche durch die Einwirkung des Weinsteins auf metallische Substanzen dargestellt wurden. Es mag unter diesen hier nur der eisenhaltige Weinstein, Tartarus chalybeatus, genannt werden, dessen Darstellung schon Angelus Sala in seiner Tartarologia lehrte.

Berthollet gab 1782 an, eine Lösung von Weinstein zersetze sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer beträchtlichen Quantität Oel. — Daß Weinsteinsäure, in Wasser gelöst und 6 Monate lang an einem warmen Orte aufbewahrt, sich in Essigsäure verwandle, gab Hermbstädt 1786 an.

Brenzweinsäure. Die Untersuchung der Veränderungen der Weinsäure durch Schmelzen gehört der neueren Zeit an; in Beziehung auf die Brenzweinsäure hingegen haben wir einiger früheren Beobachtungen zu erwähnen. Schon Raymund Lull, im 13. Jahrhundert, destillirte den Weinstein; in seinen Experimentis sagt er, man solle aus dem Weinstein durch starke Hitze alles Oel austreiben. Auf das geistige (saure) Product, welches sich dabei bildet, scheint man erst im 16. Jahrhundert geachtet zu haben, wo es als spiritus tartari, Weinsteingeist, bezeichnet wurde; Paracelsus empfahl es in seinem Tractat von natürlichen Dingen als Heilmittel, und es blieb dann stets beachtet. Um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, setzte man auch wohl dem Weinstein noch andere Substanzen zu; so empfahl Ludovici 1676 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, den Weinstein mit der Hälfte seines Gewichtes an Zucker gemischt zu destilliren. — Becher erklärte in seiner Physica subterranea (1669), die Destillationsproducte des Weinsteins seien denen der essigsauren Salze sehr ähnlich; seine Angaben sind indeß zu undeutlich, als daß man daraus folgern könnte, er habe die Brenzweinsäure für identisch mit der Essigsäure gehalten. N. Lemery erklärte in seinem Cours de chymie (1675), bei der Destillation des Weinsteins gehe ein Theil der Säure desselben mit über; er tadelt Diejenigen, welche den Weinsteingeist über kohlensauren Kalk rectificiren, und bemerkt, daß man auf diese Art nur das Phlegma erhalte und den eigentlichen Geist verliere. — Später wurde selten untersucht, welcher Art eigentlich die durch Destillation des Weinsteins erhaltene Säure sei; Fourcroy und Vauquelin sagen

in ihrer sogleich zu erwähnenden Arbeit, Venel habe sie für Salpetersäure gehalten; Monnet glaubte in seinem Traité sur la dissolution des métaux (1775), sie sei Salzsäure. Die letztere Behauptung wurde sogleich durch Guyton de Morveaux, Durande und Maret und durch Berthollet widerlegt; der Erstere betrachtete 1786, in dem von ihm bearbeiteten chemischen Theile der Encyclopédie méthodique, jene Säure als eine eigenthümliche, die sich von der Weinsteinsäure dadurch unterscheide, daß sie nicht krystallisire und daß sie mit Kalk ein auflösliches Salz bilde; er nannte sie acide tartareux empyreumatique, welche Bezeichnung bei Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) in acide pyrotartareux verändert wurde. — Fourcroy und Vauquelin behaupteten 1800, diese Säure sei unreine Essigsäure, was V. Rose d. J. 1807 widerlegte, welcher die Eigenthümlichkeit der brenzlichen Weinsteinsäure, wie er sie nannte, darthat. Fourcroy und Vauquelin traten nun selbst dieser Ansicht bei. Rose machte bereits darauf aufmerksam, daß sich bei der Destillation des Weinsteins zwei verschiedene Säuren zu bilden scheinen.

Brenzweinsäure.

Die Traubensäure wurde von einem Weinsäure-Fabrikanten, Kestner zu Thann in den Vogesen, entdeckt, und von John in Berlin zuerst wissenschaftlich untersucht und in seinem »Handwörterbuch der Chemie« 1819 als »Säure aus den Voghesen« beschrieben. Zunächst (1826) untersuchten sie Gay-Lussac und Walchner; Ersterer fand, daß sie fast gleiche Sättigungscapacität wie die Weinsäure habe. L. Gmelin legte ihr 1829 den jetzt gebräuchlichen Namen Traubensäure bei. Daß diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsteinsäure hat und doch von ihr verschieden ist, fand Berzelius 1830; es gab diese Erkenntniß die nächste Veranlassung zur Aufstellung der Classe von Verbindungen, welche als isomere bezeichnet werden (vergl. Theil II, Seite 410 f.).

Traubensäure.

In Beziehung auf die frühere Kenntniß der Säure in dem Sauerkleesalz weiß ich nur anzuführen, daß die hier sich zeigende Säure anfänglich mit Essigsäure, und das Salz, welches die sie enthaltenden Pflanzen geben, lange mit Weinstein verwechselt wurden. Auf das Erstere deuten die Be-

Oxalsäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleesalz.

Oxalsäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleesalz.

nennungen der Pflanzen hin, welche saures kleesaures Kali enthalten (acetosa, acetosella, welches Wortes letzter Theil sich in dem französischen oseille wieder findet); das Andere geht aus den Behauptungen der Chemiker seit dem Anfang des 17. Jahrhunderts hervor. So sagt Angelus Sala zu dieser Zeit in seiner Tartarologia, ein sehr saurer Weinstein könne aus dem Safte des Sauerampfers (acetosa) bereitet werden, indem man denselben mit Eiweiß kläre, filtrire und krystallisiren lasse. Später wird dieses Salzes öfter erwähnt; so in den Pariser Memoiren für 1668 von Duclos, welcher damals viel über die Zerlegung von Pflanzen arbeitete, 1675 von N. Lemery in seinem Cours de chymie, u. A., welche indeß wenig mehr anzugeben wußten, als daß es ein wesentliches Pflanzensalz sei. L. Lemery sagte 1721 in einer Abhandlung über die Analyse der Pflanzen, aus dem Sauerklee lasse sich ein wesentliches Pflanzensalz ausziehen, welches dem Weinstein vollkommen ähnlich sei; Boerhave erinnerte 1732 in den Elementis chemiae seine Zuhörer daran, daß er ihnen jährlich das Salz aus dem Sauerampfer, welches dem Weinstein so sehr ähnlich sei, bereitet habe, und er beschrieb in dem II. Theile dieses Lehrbuches, wo er die chemischen Operationen abhandelt, die Darstellung dieses Salzes ausführlich.

Einer genaueren chemischen Untersuchung unterwarf diese Substanz zuerst Fr. P. Savary, dessen Dissertatio de sale acetosellae 1773 erschien, aber wenig bekannt wurde. Er bestätigte den Alkaligehalt derselben, welchen vorher schon Marggraf (1764; vergl. Theil III, Seite 47 f.) erwiesen hatte; er unterwarf das Sauerkleesalz der Destillation, und stellte das neutrale und das vierfach oxalsaure Kali (durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der Auflösung des Sauerkleesalzes und krystallisiren lassen) dar. Seine Untersuchungen zeigten, daß hier ein Alkali mit einer Säure verbunden sei, aber die Natur der letzteren blieb unbestimmt. Die Eigenthümlichkeit derselben zeigte 1779 Wiegleb; er beschrieb die Reactionen derselben, und machte namentlich darauf aufmerksam, daß sie kalkhaltiges Wasser trübt. — Schon 1776 hatte Scheele durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker eine eigenthümliche Säure erhalten, welche Bergman genauer studirte und in seiner Dissertatio de acido sacchari (1776) beschrieb. Es wurde zwar weder hier, noch bei der späteren Herausgabe dieser Arbeit in Bergman's gesammelten Schriften, Scheele als der Entdecker genannt, aber schon seine Zeitgenossen bezeichneten diesen als solchen, und Gahn, welcher mit Bergman wie mit Scheele genau bekannt war,

Entdeckung der Oxalsäure.

versicherte 1812 an Thomson, daß dem wirklich so sei. Bergman gab an, die krystallisirte Säure liefere bei der Destillation Gas, welches zur Hälfte aus Luftsäure, zur Hälfte aus einer entzündlichen und mit blauer Farbe brennenden Luftart bestehe; er bemerkte auch, daß sich ein Theil der Säure sublimirt. Er führte noch an, daß diese Säure sich aus allen zuckerartigen Substanzen, aus Mehl, Gummi und anderen vegetabilischen Stoffen, mittelst Salpetersäure, darstellen lasse.

Entdeckung der Oxalsäure.

Macquer verglich in seinem Dictionnaire de chymie, 1778, die krystallisirte Zuckersäure mit dem Sauerkleesalz. Diese Vergleichung beruhte indeß nicht auf der Erkenntniß der Identität der ersteren mit der Säure in dem letzteren. Zuckersäure und Kleesäure wurden als zwei verschiedene Substanzen betrachtet, und Bergman gab in seiner Untersuchung de attractionibus electivis (1783) für jede eine besondere Verwandtschaftstabelle. Die Identität beider Säuren wurde durch Scheele 1784 dargethan. Zugleich zeigte er, daß in der Rhabarberwurzel oxalsaurer Kalk enthalten ist (das Salz in dieser Wurzel war schon früher wahrgenommen, und von Model 1774 irrthümlich für schwefelsauren Kalk gehalten worden); 1785 gab er an, wie oxalsaurer Kalk in Gewächsen zu erkennen sei, und 1786 machte er viele Pflanzen namhaft, in welchen dieses Salz (calx saccharata) enthalten sei. —

Ansichten über ihre Constitution.

Hinsichtlich der Entstehung der Zuckersäure hatten mehrere Chemiker (Bergman 1776, Macquer 1778 u. A.) zuerst geglaubt, sie sei in dem Zucker schon fertig gebildet enthalten, und darin mit Phlogiston oder mit einem öligen Bestandtheile verbunden, welcher durch die Salpetersäure zerstört werde. Andere (z. B. Wiegleb 1784) hatten die Zuckersäure für eine durch vegetabilische Stoffe oder durch die Aufnahme von Phlogiston abgeänderte Salpetersäure gehalten. Die letztere Ansicht war nicht mehr zu halten, sobald die Identität der Zuckersäure und der Oxalsäure nachgewiesen war. Die Antiphlogistiker glaubten zuerst, diese Säure entstehe aus dem Zucker einfach dadurch, daß dieser Sauerstoff aufnehme (vergl. Seite 267). — Die Oxalsäure wurde lange für eine dreifach zusammengesetzte Substanz gehalten; Berzelius, welcher 1814 zuerst das atomistische Verhältniß kennen lehrte, in welchem hier Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigt sind, war damals noch der Ansicht, ein geringer Gehalt an Wasserstoff, welchen ihm die Analyse ergab, gehöre wesentlich zu der Constitution jener Säure, wie sie in den wasserfreien Salzen enthalten sei. Daß diese keinen Wasserstoff enthalten, nahm zuerst Dulong 1815 an; als die näheren Bestandtheile

Oxalsäure. Ansichten über ihre Constitution.

der wasserfreien oxalsauren Salze betrachtete er Kohlensäure und ein Metall (vergl. Theil III, Seite 21). Döbereiner zeigte 1816, daß in den wasserfreien oxalsauren Salzen kein Wasserstoff enthalten ist; er betrachtete die Säure, welche in diesen Salzen sich befindet, als aus Kohlensäure und Kohlenoxyd nach gleichen Mischungsgewichten zusammengesetzt. Die Abwesenheit des Wasserstoffs bewies endlich, 1821, noch bestimmter Berzelius.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure als Reagens auf Kalk vergl. Seite 48. — Daß sich an die Untersuchung der Verbindungen von Oxalsäure und Kali die erste hauptsächlichste Beweisführung für das Statthaben der multiplen Proportionen knüpfte, wurde schon im II. Theile, Seite 373, erwähnt.

Zuckersäure.

Nach der Entdeckung, daß die aus Zucker durch Salpetersäure sich bildende Säure mit der in dem Sauerkleesalz vorkommenden identisch ist, wurde diese Säure immer seltener als Zuckersäure, gewöhnlicher als Oxal- oder Kleesäure bezeichnet. Die Benennung Zuckersäure legte dagegen Heß 1837 einer anderen Säure bei, welche sich bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Zucker neben der Oxalsäure bildet. Daß hier noch eine andere Säure entsteht, hatte schon Scheele 1785 entdeckt, und diese für Aepfelsäure gehalten; Trommsdorff hatte dieselbe 1830 von der Aepfelsäure abweichend gefunden; Guerin-Varry hatte 1832 dasselbe behauptet und 1833 diese Säure als acide oxalhydrique benannt, weil sie als aus Oxalsäure und Wasserstoff bestehend angesehen werden könne; Erdmann hatte sie 1836 für isomer mit der Weinsteinsäure gehalten und Metaweinsäure genannt.

Als gefunden worden war, daß Salpetersäure mit Zucker eine eigenthümliche Säure bildet, versuchte man bald, auch andere Substanzen auf diese Art zu behandeln. Von den organischen Säuren, die zunächst nach der Kleesäure als die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erkannt wurden, wollen wir hier der Schleimsäure, der Kamphersäure und der Korksäure erwähnen.

Schleimsäure.

Scheele publicirte in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1780 eine Untersuchung des Milchzuckers, worin er auch die Einwirkung

der Salpetersäure auf diese Substanz beschreibt; er fand, daß sich dabei Zuckersäure (Kleesäure) und ein weißes schwerlösliches Pulver bilden, welches letztere er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er bezeichnete dieselbe als acidum sacchari lactis oder acidum galactosaccharinum (im Französischen wurde sie hiernach acide saccho-lactique oder abgekürzt saclactique genannt). — Ehe Scheele's Entdeckung in Deutschland bekannt wurde, veröffentlichte auch Hermbstädt (1782) eine Untersuchung des Milchzuckers; auch er fand als Resultate der Einwirkung der Salpetersäure Zuckersäure und einen schwerlöslichen Körper, hielt aber diesen letzteren, welchen er kalkhaltig erhielt, für zuckersauren Kalk. Milchzucker, meinte er, sei ein Salz, welches aus Zuckersäure, Kalkerde und Phlogiston bestehe; ein Theil der Säure sei mit Kalk zu dem schwerlöslichen Körper, der größere Theil aber mit Phlogiston zu einer zuckerähnlichen Substanz verbunden; Salpetersäure zerlege die letztere Substanz, und scheide den ersteren Körper aus. — Hermbstädt vertheidigte noch nach dem Bekanntwerden von Scheele's Arbeit (1784) diese Ansicht, ohne übrigens die Zustimmung der Chemiker zu erhalten. — Scheele fand 1785, daß auch Traganthgummi mit Salpetersäure solche Milchzuckersäure giebt; Fourcroy nannte dieselbe, weil sie überhaupt aus Pflanzenschleimen dargestellt werden könne, Schleimsäure (acide muqueux).

Schleimsäure.

Scheele hatte schon 1780, und Hermbstädt 1784, die Bildung eines sauren Sublimats bei der trocknen Destillation der Schleimsäure wahrgenommen, und Ersterer verglich ihn dem Geruche nach mit einer Mischung von Bernstein- und Benzoësäure. Trommsdorff behauptete 1808, bei der Destillation von Schleimsäure bilde sich Essigsäure und brenzliche Weinsteinsäure, und zugleich sublimire Bernsteinsäure (er zeigte damals auch, daß die Schleimsäure keinen Stickstoff enthalte, was bisher meistens angenommen worden war). Die Eigenthümlichkeit der Brenzschleimsäure erwies Houton-Labillardière 1818.

Brenzschleimsäure.

Schon Libavius spricht in seiner Alchymia (1595) von der Auflösung des Kamphers *) in Salpetersäure. Um oleum caphurae (statt

Kamphersäure.

*) Des Kamphers soll zuerst Aetius, gegen das Ende des 5. Jahrhunderts, erwähnen. Lange Zeit waren die Ansichten über den Ursprung und die Natur desselben sehr irrig. Noch Agricola hielt ihn in seiner Abhandlung de

Kampherſäure. camphorae) zu bereiten, giebt er unter anderen folgende Vorſchrift: Nonnulli affundunt (caphurae) aquam fortem, et in arena calida modice calefaciunt, donec solvatur, et innatet caphura, separatur destillatione per retortam congruo calore. Separatur perfunditum vini spiritu vel aceto. Digeritur in balneo. Tandem destillatur. Solet autem hoc tandem iterum coire. Pro forti aqua interdum acetum destillatum aut vini alcool sumitur, et post digestionem in fimo fit destillatio. Daß der Kampher in dieſem Präparat, welches oft als Libav's Kampheröl bezeichnet wurde, unverändert durch die Salpeterſäure aufgelöſt ſei, bewies ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) durch die Beobachtung, daß Waſſer den Kampher unverändert wieder daraus abſcheide. — Koſegarten, deſſen Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt 1785 erſchien, verſuchte den Kampher durch wiederholte Behandlung mit Salpeterſäure möglichſt zu dephlogiſtiſiren, und erhielt ſo eine Säure, welche er zwar der Oxalſäure ähnlich fand, aber doch für eine eigenthümliche hielt. Dörrfurt erklärte in ſeiner »Abhandlung über den Kampher« (1793) dieſe Säure für Benzoëſäure; Bouillon-Lagrange*), welcher dieſen Gegenſtand 1797 gemeinſchaftlich mit Vauquelin bearbeitete, hielt ſie indeß für eigenthümlich, und dies bewies auch Bucholz 1809.

Korkſäure. Die Korkſäure entdeckte Brugnatelli 1787; den damaligen Anſichten gemäß glaubte er, ſie präexiſtire ſchon im Kork und dieſer beſtehe aus jener

natura eorum quae effluunt ex terra für ein ſublimirtes Erdharz; er ſagt, bei Reggio entſpringen warme Quellen, deren Waſſer nach Kampher rieche: olent enim praestantissimum bitumen, quod ardore ignis sublevatum camphoram Arabes appellant. Dieſelbe Anſicht ſpricht er in ſeiner Schrift de natura fossilium aus: Daß der Kampher von derſelben Art ſei, wie Erdharz und Erdöl, ſei höchſt wahrſcheinlich, und aus ſolchen Naturproducten werde auch wohl der Kampher durch Sublimation erhalten; der Behauptung Einiger, daß derſelbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes ſei, widerſprechen die Nachrichten, daß zu ſeiner Darſtellung Wärme angewandt werde, denn mittelſt dieſer ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Beſtandtheile, ſondern aus den Foſſilien. — Daß der Kampher ſich in ſtarker Schwefelſäure mit bräunlichrother Farbe auflöſt, bemerkte Boyle, in einem Anhang zu ſeinen Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681). —

*) C. J. B. Bouillon-Lagrange, 1764 geboren, wurde 1786 Apotheker zu Paris. Fourcroy übertrug ihm 1788 einen Theil ſeiner Vorleſungen an

eigenthümlichen Säure, Phlogiston und sehr weniger Erde, welche letztere Bestandtheile, unter Ausscheidung der Korksäure, durch Salpetersäure entfernt werden können. Die Eigenthümlichkeit dieser Säure wurde zunächst durch Bouillon-Lagrange 1797 bestätigt, welcher auch die Sublimirbarkeit derselben entdeckte.

Korksäure.

Früher schon, ehe man solche organische Säuren mittelst Salpetersäure darzustellen gelernt hatte, waren einige andere durch die trockne Destillation organischer Substanzen bereitet worden. Dahin gehören namentlich die Benzoë- und die Bernsteinsäure.

Die trockne Destillation des Benzoëharzes wurde schon in dem 16. Jahrhundert versucht; die Aussagen jener Zeit erwähnen eines butterartigen Körpers, welcher dabei übergehe, aber sie sind zu unbestimmt, als daß sich entscheiden ließe, ob jene Bezeichnung auf die in der Wärme dem Fett gleichende Benzoësäure, oder auf das bei der Destillation übergehende Oel, oder auf beides zusammen geht. Hieronymus Rosello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk de secretis veröffentlichte, erwähnt darin schon der Benzoëbutter. Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595), wie Laser vel Benzoin zur Erlangung eines dicken Oeles destillirt werde; bei schwächerem Feuer gehe Wasser, bei etwas stärkerem Oel über, ultimo exit instar mannae, gummi. Vigenère*), dessen Traité du feu et du sel erst nach dem Tode des Verfassers (1608) erschien, erwähnt darin deutlicher der krystallinisch sublimirten Benzoësäure;

Benzoësäure.

---

dem Athenäum. Später wurde er Feldapotheker Napoleon's, dann Professor und endlich Director an der Ecole de pharmacie. Er starb 1844. — Seine ersten Schriften betrafen hauptsächlich die Pharmacie; 1796 — 1797 erschien »Vollständige Apothekerwissenschaft, aus dem Französischen übersetzt« (4 Bde.); 1802 sein Manuel du Pharmacien (deutsche Uebersetzung 1802). Sein Manuel d'un cours de chimie erschien 1799 (2 Thle.; deutsche Uebersetzung 1801 — 1803); sein Tableau réunissant les propriétés physiques et chymiques des corps 1799.

*) Blaise de Vigenère war 1522 zu St. Pourçain im Bourbonnais geboren; er war Secretair bei mehreren hohen Personen, dem Ritter Bayard, dem Herzog von Nevers und Heinrich III. von Frankreich; er starb zu Paris 1596.

Benzoësäure. man soll zerkleinertes Benzoëharz mit Weingeist in eine Retorte thun, und diesen bei gelindem Feuer überziehen; puis augmentant le feu par ses degrez, apparoistront infinies petites aiguilles et filamens, telles qu'ès dissolutions de plomb et de l'argent vif; diese Nadeln solle man bald herausnehmen, weil sie sonst (bei zunehmender Hitze) wie Markfett (moëlle) schmelzen. Zu derselben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in seiner Pharmacopoea die Benzoëblumen aus Benzoëharz entweder mit einem Zusatze von Sand in einer Glasretorte, oder ohne diesen Zusatz in einem irdenen Gefäße, auf welches ein Hut von Fließpapier gebunden werden solle, zu sublimiren. Auf nassem Wege stellte die Säure aus dem Benzoëharz zuerst Ehrenfried Hagendorn, Arzt zu Görlitz, dar; wie er in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1671 berichtet, hatte er das Harz in Weingeist gelöst und mit Wasser niedergeschlagen, um das damals als Cosmeticum beliebte Magisterium benzoës (sonst auch lac virginis genannt; vergl. Seite 342) darzustellen; aus der abgegossenen wässerig-spirituösen Flüssigkeit krystallisirte nach einiger Zeit ein Salz, was er nach Geschmack und Geruch mit den Benzoëblumen identisch fand. — Daß die Benzoëblumen saurer Natur sind, bemerkte schon N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675; les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable); deutlicher ging dies aus den Versuchen von Scheele hervor (welcher in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1775 die Benzoësäure aus dem Harze mittelst Kalkwasser auszuziehen und dann durch Salzsäure abzuscheiden lehrte), und bestimmt erwies es Lichtenstein 1782.

Auf das Vorkommen der Benzoësäure in anderen Substanzen, als dem Benzoëharze, wurde schon von dem Anfange des vorigen Jahrhunderts an geachtet. J. C. Lehmann berichtete 1709 in seiner Dissertatio de balsamo peruviano, bei der Zerlegung desselben Blumen erhalten zu haben, welche sich den Benzoëblumen ähnlich verhielten. — H. M. Rouelle hatte schon 1776 behauptet, daß in dem Harne der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten sei; Scheele gab 1785 an, aus dem seifenhaften Auszuge des Harns (wie er den Extract nannte, welchen er durch Behandlung von abgedampftem Harne mit Weingeist dargestellt hatte) mittelst Salpetersäure einen Körper erhalten zu haben, welcher in jeder Beziehung mit der Benzoësäure übereingekommen sei, und Fourcroy und Vauquelin suchten 1797 zu zeigen, daß der Harn der grasfressenden Vierfüßler Benzoësäure enthalte. Dies wurde allgemein angenommen, bis

Liebig 1829 zeigte, daß hier eine stickstoffhaltige Säure mit Benzoësäure verwechselt worden war; er unterschied damals die Hippursäure von der Benzoësäure.

Bernsteinsäure.

Agricola spricht bereits in seiner Abhandlung de natura fossilium (1550) von der salzartigen Substanz, welche durch Destillation des Bernsteins erhalten werden kann. Von dem letzteren Körper, welcher von den Arabern auch mit dem persischen Namen carabe bezeichnet werde (diese Benennung kommt auch oft noch bei späteren, namentlich französischen Schriftstellern vor), sagt er, er sei sicher ein Erdharz; dieses beweise Mehreres, indicat etiam artificiosa illa coquendi ratio (die Destillation), qua vertitur partim in oleum sui coloris; partim in bitumen nigrum, quod attritu fit purpureum, quodque adeo simile est in Judaea nato (dem Judenpech oder Asphalt), ut ab eo distingui non possit; partim in cinerem nigrum; partim denique in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis. Libavius sagt über diesen Gegenstand in seiner Alchymia (1595): Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur; und wo er von der Bereitung des Bernsteinöles spricht: summo alembici sal crystalli instar adhaeret. Auch Oswald Croll erwähnt in seiner Basilica chymica (1608) des Bernsteinsalzes, und allen Späteren ist es wohl bekannt.

Die früheren Ansichten über diesen Körper waren sich sehr widersprechend. Mehrere Chemiker glaubten, er sei ein flüchtiges Alkali, welches ja aus vielen organischen Körpern durch die Hitze ausgetrieben werde; so namentlich Glaser in seinem Traité de chymie (1663). Andere meinten, jene Substanz sei vorzugsweise schwefelhaltig; so z. B. Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675). Doch erkannte schon N. Lemery die Natur derselben richtig; in seinem Cours de chymie (1675) sagt er: J'ay reconnu que ce sel est acide, et semblable à celuy des plantes, qu'on appelle essentiel. Daß das Bernsteinsalz eine Säure sei, bewiesen dann auch Barchusen in seiner Pyrosophia (1696), Boulduc (1699 vor der Pariser Akademie) und Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732). Der Letztere (etwas inconsequent, vergl. Seite 348) meinte sogar, das Bernsteinsalz könne man wohl das einzige feste saure Salz (Säure) nennen, da der Weinstein zwar auch fest und sauer, aber für ein Salz doch fast zu unlöslich in Wasser sei.

Bernsteinsäure.

Die Nachfolger Lemery's stimmten diesem indeß nicht darin bei, das Bernsteinsalz für eine ähnliche Säure, wie die vegetabilischen, zu halten. Fr. Hoffmann — welcher in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Ansicht aussprach, der Bernstein könne wohl einen solchen Ursprung haben, daß Steinöl in vitriolische Gänge eingedrungen, und durch die hier vorgefundene Säure zu einem Harz verdickt worden sei — deutete darauf hin, das Bernsteinsalz möge wohl im Wesentlichen Vitriolsäure sein; dasselbe behauptete Neumann in seiner Chymia medica dogmatico-experimentalis. Bourdelin behauptete dagegen in den Memoiren der Pariser Akademie für 1742, das Bernsteinsalz enthalte Salzsäure, denn mit (unreinem) Salpeter verpufft gebe es regenerirtes Kochsalz, Schwefelsäure entwickle hieraus Salzsäure, und die Auflösung präcipitire die Quecksilber- und Silbersolution. Wie Pott anführt, gab es damals noch Andere, welche die Säure des Bernsteinsalzes für Salpetersäure hielten; er selbst aber zeigte in den Schriften der Berliner Akademie für 1753, daß alle diese Ansichten irrig seien, und daß die Bernsteinsäure eine eigenthümliche sei, welche am meisten Analogie mit den Pflanzensäuren habe. Es bestätigten dies die ausführlicheren Untersuchungen, welche J. G. Stockar von Neuforn aus Schaffhausen 1760 in seiner Dissertatio de succino veröffentlichte. Sofort hielt man die Bernsteinsäure für einen der näheren Bestandtheile des Bernsteins, welchen Bergman in seiner Sciagraphia (1782) als petroleum acido succini adunatum definirte.

Ameisensäure.

Schon im 16. Jahrhundert hatte Brunfels, im Anfange des 17. Bauhin u. A. wahrgenommen, daß aus den Ameisenhaufen ein saurer Dunst aufsteigt, und daß blaue Pflanzenfarben darin roth werden. Die Säure, welche diese Erscheinungen hervorbringt, gewann zuerst durch Destillation der Engländer John Wray, dessen Versuche in den Philosophical Transactions für 1670 beschrieben sind; er verglich diese Säure bereits mit dem Essig, und fand, daß sie mit Blei eine Art Bleizucker und mit Eisen eine adstringirend schmeckende Flüssigkeit bilde. (Um dieselbe Zeit soll ein Deutscher, Samuel Fischer, die Ameisensäure durch Destillation dargestellt haben; genauere Auskunft über diese Angabe habe ich mir nicht ver-

schaffen können). Wray's Beobachtungen wurden bestätigt durch Urban Hiärne, dessen Acta et tentamina chymica in laboratorio Holmiensi peracta (1712) eine Abhandlung über diesen Gegenstand enthalten; Hiärne zeigte den sauren Charakter der durch Destillation der Ameisen zu erhaltenden Flüssigkeit auch dadurch, daß sie aus Schwefelleber Schwefel niederschlage. Auch Homberg sagt in einer Abhandlung über die Säure im Blut und in den übrigen Theilen der Thiere (in den Pariser Memoiren für 1712), kein Thier gebe bei der Destillation so viel Säure, als die Ameisen; er habe bei der Destillation eine so starke Säure erhalten, daß sie wie Weinessig geschmeckt habe. Marggraf veröffentlichte eine Untersuchung der Ameisensäure in den Schriften der Berliner Akademie für 1749; er ermittelte, daß sie salpetersaures Silber, Blei oder Quecksilber und salzsauren Kalk nicht fälle, und also weder Vitriol- noch Salzsäure sein könne; den Silberkalk löse sie auf, mit Quecksilberkalk digerirt reducire sie diesen. Verschiedene ameisensaure Salze stellte er dar, und schloß, diese Säure sei der Essigsäure zwar sehr ähnlich, aber doch in manchen Stücken davon verschieden. Die Ameisensäure wurde nun meist als eine eigenthümliche anerkannt, besonders nachdem Arvidson und Oehrn in einer Dissertatio de acido formicarum (1777) sie und ihre Salze genauer untersucht hatten. Andere Chemiker, namentlich Fourcroy und Vauquelin 1802, behaupteten, die Ameisensäure sei nur ein Gemisch aus Essigsäure und Aepfelsäure, was Suersen 1805 und Gehlen*) 1812 widerlegten.

Ameisensäure.

Die künstliche Bildung von Ameisensäure aus anderen organischen

*) Adolph Ferdinand Gehlen war geboren zu Bütow in Pommern 1775. Er bestimmte sich dem Apothekerstande, und studirte längere Zeit in Königsberg, wo er als Doctor der Medicin promovirte. Von da ging er nach Berlin, wo er einige Zeit unter Klaproth arbeitete, und habilitirte sich dann als Lehrer der Chemie in Halle. 1807 folgte er einem Rufe als Mitglied der Akademie nach München, wo er 1815 an einer Vergiftung durch Arsenikwasserstoffgas starb. — Er war Herausgeber des »neuen allgemeinen Journals der Chemie« (1803 bis 1805; 6 Bde.) und des »Journals für die Chemie und Physik« (1806 bis 1810; 9 Bände), einzelner Jahrgänge des Berlinischen Jahrbuchs der Pharmacie, und des ersten Bandes des Repertoriums für die Pharmacie, welches Buchner seitdem fortsetzte. Von ihm erschien u. a. eine »Faßliche Anleitung zu der Erzeugung und Gewinnung des Salpeters (1812; zweite Auflage 1815); 1806 eine Uebersetzung von Berthollet's Elémens de l'art de teinture; und 1815 übersetzte er Berzelius' »Versuch, — — ein System der Mineralogie zu begründen«.

Ameisensäure. Substanzen war schon im vorigen Jahrhundert mehrmals ausgeführt worden, aber die entstehende Säure hatte man immer für Essigsäure gehalten. Scheele berichtete in seiner Untersuchung des Braunsteins (1774), dieser Körper gebe mit Zucker oder Gummi und Schwefelsäure erwärmt zur Entwicklung eines stechenden Dunstes Anlaß, welcher in einer Vorlage aufgefangen sich als wahrer Essig erweise; durch Erhitzen von Schwefelsäure, Zucker und Braunstein könne man reine Essigsäure darstellen. Von der Einwirkung der Weinsteinsäure auf den Braunstein sagte Scheele hier nur, es finde dabei ein starkes Aufbrausen Statt; Westrumb gab aber in seinen »Physikalisch-chemischen Abhandlungen« (1785) an, aus Weinsteinsäure könne man durch Dephlogistisirung mit Braunstein Essigsäure scheiden. Daß sich hier Ameisensäure bildet, entdeckte Döbereiner 1822, und gab Anweisung, wie diese Säure künstlich zu erhalten sei.

Milchsäure. Scheele entdeckte in der sauer gewordenen Milch eine besondere Säure, welche als acidum lactis oder galacticum, Milchsäure, bezeichnet wurde; er beschrieb ihre Eigenschaften in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1780. Diese Säure wurde von Anfang an häufig als mit anderen Säuren nahe übereinkommend betrachtet; Scheele machte sogleich auf ihre große Aehnlichkeit mit der Essigsäure aufmerksam; später, nach der Entdeckung der Aepfelsäure, hielt er die Milchsäure für mit dieser nahe übereinstimmend, und nur die Eigenschaften des Kalksalzes seien bei beiden verschieden. Die Eigenthümlichkeit der Milchsäure wurde jedoch anerkannt, bis Bouillon-Lagrange 1804 und Fourcroy und Vauquelin 1806 behaupteten, sie sei nur Essigsäure, welche mit thierischer Materie verbunden sei. Es wurde dies von vielen Chemikern angenommen, von anderen bestritten. Berzelius vertheidigte die Eigenthümlichkeit der Milchsäure, welche er 1808 in der Flüssigkeit der Muskeln entdeckte und später (1813) in noch mehreren thierischen Flüssigkeiten nachwies; 1822 neigte zwar auch er zu der Ansicht hin, die Milchsäure sei eine Verbindung von Essigsäure und thierischer Materie, 1827 aber sprach er sich gegen L. Gmelin dafür aus, die Milchsäure sei für eine eigenthümliche Säure zu halten, wenn auch als ihre näheren Bestandtheile Essigsäure und thierischer Stoff erwiesen werden sollten, da ja der letztere jedenfalls mit der ersteren in die Zusammensetzung der milchsauren Salze eingehe. Daß die Milchsäure eine besondere Säure sei, zeigte die Analyse derselben von Mitscherlich und Liebig

(1832); ein damit übereinstimmendes Resultat erhielten Pelouze und J. Gay-Lussac 1833, welche auch die Identität zwischen der Milchsäure und der sogenannten Nanceysäure bestätigten. Braconnot zu Nancy hatte nämlich 1813, wo die Existenz einer eigenthümlichen Milchsäure von vielen Chemikern als widerlegt betrachtet wurde, bemerkt, daß Reis mit Wasser, Runkelrübensaft und ähnliche Körper unter Bildung einer besonderen Säure sauer werden, welche er nach seinem Wohnort als acide nanceique bezeichnete; daß diese Säure Milchsäure sei, erkannte A. Vogel in München 1818. Milchsäure.

Citronensäure. Ueber die Säure des Citronensaftes, auf welche man schon sehr frühe achten mußte, ist mir erst aus dem 13. Jahrhundert eine Erwähnung von Seiten eines Chemikers bekannt; Vincentius Bellovacensis sagt in dem Speculum naturale: Solutiva corporum multa sunt, ut aqua limonum, vel pomorum citrinorum, quae dicuntur melangoli, vel arangii, distillata per filtrum. In ähnlicher Weise, die Säure auch nur nach ihrer auflösenden Wirkung betrachtend, sagt auch noch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732), es gebe sehr starke vegetabilische Säuren, quum succus recens aurantii, citrei limonii, plumbum, stannum, cuprum, ferrum dissolvat, satisque fortiter calcinare queat, aeque quam fossilia acida. — Die Citronensäure wurde mit anderen vegetabilischen Säuren verwechselt; N. Lemery hielt sie für Weinstein, und meinte, bei der Bereitung des Extrait de Mars aperitif aus Eisenrost, Wasser, Most und Citronensaft wirken les sucs tartareux du raisin et des limons; Stahl hielt sie für Essigsäure. Daß sie hiervon verschieden sei, zeigte Retzius in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1776; er gab hier eine Untersuchung der Säuren in den Tamarinden und in dem Citronensaft; von beiden stellte er das Kalksalz dar, und schied aus dem mit Tamarinden bereiteten durch Schwefelsäure eine krystallisirbare Säure, die er als identisch mit der Weinsteinsäure betrachtete; die Säure aus dem Citronensaft isolirte er nicht, gab aber an, sie unterscheide sich von der Weinsteinsäure dadurch, daß sie nicht ein im Wasser schwerlösliches Kalisalz bilde, und von der Essigsäure darin, daß ihr Bleisalz in Wasser unlöslich sei. Die krystallisirte Citronensäure und ihre Darstellung beschrieb zuerst Scheele 1784.

Aepfelsäure. Den Saft von sauren Birnen betrachtete bereits Geber (vergl. Seite 331) als eine Säure oder auflösende Flüssigkeit. Der auflösenden Kraft,

Aepfelsäure. welche der Aepfelsaft auf Metalle hat, bediente man sich schon im 16. Jahrhundert zur Darstellung von Arzneimitteln; Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595) die Methode, Extracte zu bereiten, indem man die zu extrahirenden Körper in ausgehöhlte Aepfel bringe, und die Tinctura Martis pomata ist seit jener Zeit bekannt. Libavius spricht auch in der angeführten Schrift von dem Saft, welchen die »baccae ericae bacciferae (Mehlbeer vocant Germani)« geben; succus evadit ruber, et acidum quid sapit. — Daß der Aepfelsaft mit Natron ein eigenthümliches Salz bilde, berichtete Donald Monro in den Philosophical Transactions für 1767. Scheele zeigte 1785, daß der Saft der Rauchbeeren (ribes grossularia) neben Citronensäure eine andere Säure enthalte, welche ein im Wasser löslicheres Kalksalz, als die erstere Säure, bilde, und welche sich in dem Saft der sauren Aepfel reichlich finde, weshalb er sie Aepfelsäure nannte. Er zeigte ihren Unterschied von der Citronensäure, und bestimmte für viele Pflanzen, ob sie eine oder beide Säuren enthalten. — Zunächst untersuchte sie vorzüglich Vauquelin (vergl. Theil I, Seite 353), dessen Beobachtungen wesentlich dazu beitrugen, die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure anerkennen zu lassen; Bouillon-Lagrange und A. Vogel behaupteten dagegen 1807, die Aepfelsäure sei nur eine Mischung von Essigsäure und Extractivstoff. — Daß die Säure, welche Donovan 1815 aus den Vogelbeeren erhalten, und als eine eigenthümliche Vogelbeersäure (acide sorbique) genannt hatte, reinere Aepfelsäure sei, zeigte Braconnot 1818.

Gallussäure. Die Alten*) kannten die Eigenschaft des Saftes der Gall- und Granatäpfel, mit gewissen (eisenhaltigen) Substanzen eine schwarze Färbung zu geben, und bedienten sich derselben als einer Reaction zur chemischen Prüfung (vergl. Theil II, Seite 51). Daß Galläpfelsaft mit eisenhaltigen Substanzen schwarze Färbung giebt, wußte Paracelsus; daß der Saft von Eichen, Erlen, Galläpfeln u. a. sowohl eisenhaltige, wie kupferhaltige Lösungen dunkel färbt, Libavius um 1600 (vergl. Theil II, Seite 56); daß Galläpfeltinctur überhaupt die verschiedenen Metalle mit

*) Des Leders wird in den Schriften der Alten so oft erwähnt, daß an ihrer Bekanntschaft mit diesem Product nicht gezweifelt werden kann. Doch ist mir keine nähere Angabe über die von den Alten befolgte Methode, zu gerben, oder über die Substanzen, welche hierzu besonders brauchbar sind, bekannt.

verschiedener Farbe niederschlägt, Tachenius 1666 (vergl. Theil II, Seite 57). Daß viele Pflanzen den Stoff in sich schließen, welcher Eisenlösung schwärzt, wurde besonders gegen das Ende des 17. und den Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Tachenius kannte bereits mehrere solcher Pflanzen (vergl. weiter unten); Boyle nennt in seinen Memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685) in dieser Beziehung Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, getrocknete Rosen, Myrobalanen, Blauholz und andere adstringirende Pflanzen, Fr. Hoffmann sagt in seiner Schrift de elementis aquarum mineralium recte dijudicandis et examinandis, dasselbe, wie Galläpfel, leisten in Rücksicht auf das Schwärzen eisenhaltiger Wasser auch folia quercus, flores balaustiorum, cortices granatorum, extractum herbae thee et tormentillae.

Gallussäure.

Obgleich schon Geber den Granatäpfelsaft zu den Säuren gerechnet zu haben scheint (vergl. Seite 331), waltete doch lange die Ansicht vor, der Galläpfelsaft schlage durch einen Gehalt an Alkali das Eisen und andere Metalle nieder. So meinte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666), indem er die Wirkung anderer adstringirender Pflanzen mit der der Galläpfel verglich: Simili alcali volatili, et occulto, abundant quam plurima vegetabilia, ut sempervivum majus, salvia, granatorum cortices, quae omnia (mit schwefelsaurem Eisen zusammengebracht) vitrioli acidum absumunt et colcothar dejiciunt plus minus nigrum. Aehnlicher Ansicht war L. Lemery in einer Abhandlung, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1707 steht, und über die Vitriolarten und die Entstehung der Dinte handelt; auch er meinte, die Galläpfel seien absorbirender (alkalischer Natur), und deshalb werde durch sie das Eisen aus seiner Lösung ausgefällt, und sei dann darin mit seiner natürlichen, das sei der schwarzen, Farbe enthalten. Daß die Galläpfel als absorbirende Substanz wirken, lasse sich daraus erweisen, daß sie zu Metalllösungen gesetzt diese ebenso niederschlagen, wie Weinsteinsalz, Salmiakgeist, Kalkwasser u. dergl. Diese letzteren Substanzen fällen nach Lemery das Eisen deshalb nicht schwarz, weil sie des schwefeligen Bestandtheiles entbehren, welcher in den Galläpfeln enthalten sei, und ohne welchen ein absorbirender Stoff die Säure den Zwischenräumen des Eisens nicht vollständig entziehen könne; Beweis dafür sei, daß jene absorbirenden Körper mit Schwefel verbunden (Kali- oder Kalkschwefelleber) den Eisenvitriol wirklich schwarz fällen. — Dieser Meinung entgegen vermuthete zuerst Bergman in seinen Anmerkungen zu

Gallussäure.

Scheffer's Vorlesungen (1775), in den adstringirenden Substanzen möge eine vegetabilische Säure enthalten sein, und Morveau, Maret und Durande gaben wirklich in den von ihnen (1777) herausgegebenen Elemens de chymie an, bei der trocknen Destillation von Galläpfeln sublimire ein Körper, welcher die Eisenauflösungen schwärze, und sich als eine wahre Säure erweise. Retzius suchte dann (Prolegomena in pharmacologiam regni vegetabilis; 1783) diese Säure auf die Art reiner zu erhalten, daß er den abgedampften Galläpfelextract mit kaltem Wasser behandelte; der Auszug brause nun mit kohlensauren Alkalien, und zeige die Eigenschaften einer Säure. 1786 gab endlich Scheele die Methode an, den wässerigen Extract der Galläpfel der Luft auszusetzen, und aus dem sich bildenden Bodensatz durch Umkrystallisiren die reinere Gallussäure darzustellen. — Auch die Eigenthümlichkeit dieser Säure bezweifelte Bouillon-Lagrange 1806, und hielt es für wahrscheinlich, daß dieselbe aus Essigsäure, Gerbestoff und Extractivstoff bestehe.

Scheele machte schon darauf aufmerksam, daß die Gallussäure bei der trocknen Destillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eisenvitriol niederschlage; er berichtet diesen letzteren Umstand als etwas Merkwürdiges, und scheint also den Sublimat nicht für eigentliche Gallussäure gehalten zu haben. Dies schlossen auch nach Scheele's Versuchen mehrere andere Chemiker; so Berthollet in seiner Statique chimique (1803). Andere hielten die sublimirte Säure für reine Gallussäure; so Fourcroy schon 1794 in seinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie, und die meisten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerst die quantitative Zusammensetzung der Gallussäure zu bestimmen suchte. Einen Unterschied zwischen der sublimirten und der eigentlichen Gallussäure fand Braconnot 1831, was Pelouze 1833 bestätigte.

Gerbesäure.

Die (zuerst als Tannin oder Gerbestoff benannte) Gerbesäure unterschieden Deyeux (1793) und bestimmter Seguin (1795) als einen eigenthümlichen Körper.

Honigsteinsäure.

Eines als Honigstein bezeichneten Minerals wird schon in mineralogischen Schriften des 16. Jahrhunderts erwähnt; »Melitites, Honigstein« nennt Agricola in dem worterklärenden Register zu seinen mineralogischen Werken; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er davon: ex saxo calcis oritur gypsum, melitites, galactites, aliique lapides,

und in seiner Abhandlung de natura fossilium: ex saxis calcis, sed cinereis, gignitur galactites et melitites; quorum uterque cinereus est; uterque cotibus attritus reddit lacteum succum, ex quo galactites nomen invenit; utriusque succus est dulcis, verum dulcior melititae, atque iccirco a melle propter similitudinem saporis est appellatus. — Das hier als Honigstein benannte Mineral war also offenbar ein ganz anderes, als das jetzt so bezeichnete; das letztere wurde erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zu Artern in Thüringen aufgefunden, und von Werner als eigenthümlich bekannt gemacht und benannt. — Den eigenthümlichen Honigstein untersuchten zuerst Abich und Lampadius 1797; der Erstere glaubte darin Kohlensäure, Thonerde und Wasser mit etwas Benzoësäure und Eisenoxyd zu finden, der Letztere sehr viel (über 85 Procent) Kohlenstoff nebst Thonerde, Kieselerde und Wasser. Klaproth entdeckte 1799, daß der Honigstein das Alaunerdesalz einer eigenthümlichen Säure sei, welche den vegetabilischen Säuren nahe komme.

Honigsteinsäure.

Blausäure, Cyan.

Die Untersuchung des Berlinerblaus bildete den Ausgangspunkt zur Erkenntniß der Blausäure und des Cyans und seiner Verbindungen.

Entdeckung des Berlinerblaus.

Von der Entdeckung des Berlinerblaus gaben zuerst die Miscellanea Berolinensia 1710 Nachricht. Die hier mitgetheilte kurze notitia coerulei Berolinensis nuper inventi bespricht zuerst, daß man bisher nur schlechte oder sehr theure blaue Farben besessen habe; vor einigen Jahren sei aber das Berlinerblau erfunden worden, das jetzt bekannt zu machen sei. Es wird nun die Schönheit der Farbe desselben gelobt, und angeführt, daß es zu jeder Art der Malerei brauchbar sei; es wird erinnert, daß man zwei Sorten, dunkleres und helleres habe, und schließlich versichert, es sei ganz unschädlich, und kein Arsenik darin enthalten; ohne Gefahr könne man Zuckerwaaren damit färben, und beim Malen den Pinsel durch die Lippen ziehen. Zu verkaufen sei es bei dem Buchhändler der Berliner Akademie; es koste nur den zehnten Theil des Preises des besten Ultramarins. Das war die erste Nachricht von dem Berlinerblau; über Entdecker und Zubereitung wird hier Nichts gesagt.

Genauere Auskunft über diese Entdeckung gab Stahl in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731). Nach ihm beruhte die erste Wahrnehmung jener Farbe auf einem glücklichen

Entdeckung des Berlinerblaus.

Zufall. Ein Farbenkünstler Diesbach wollte Florentinerlack bereiten durch Niederschlagen eines Absuds von Cochenille mit Alaun und etwas Eisenvitriol durch fixes Alkali; er bat den bekannten Alchemisten Dippel*), ihm zu diesem Zweck etwas von dem Kali zu überlassen, über welches Dippel das nach ihm benannte thierische Oel zur Reinigung mehrmals destillirt, und das er dann als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Bei Anwendung dieses Alkali's erhielt Diesbach statt des erwarteten rothen Pigments ein blaues; er theilte die Beobachtung an Dippel mit, welcher sogleich einsah, die Bildung der blauen Farbe müsse auf der Einwirkung des gebrauchten Alkali's auf den Eisenvitriol beruhen. Dippel bereitete sein thierisches Oel aus Blut, und so wurde als die erste Darstellung von Berlinerblau die gefunden, Alkali mit Blut zu calciniren, und Eisenvitriollösung damit niederzuschlagen.

Die Bereitung des Berlinerblaus blieb Geheimniß, bis sie der Engländer Woodward in den Philosophical Transactions 1724 veröffentlichte. (Die hier gegebene Vorschrift ist, gleiche Theile Weinstein und Salpeter verpuffen zu lassen, das entstehende Alkali mit getrocknetem Rindsblut zu calciniren, auszulaugen, und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun zu fällen. Es bilde sich ein grünlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure blau werde.) Noch in demselben Jahre zeigte sein Landsmann John Brown, daß auch Fleisch mit Alkali calcinirt Blutlauge giebt, und 1725 bewies St. F. Geoffroy, daß außer Blut noch viele andere Körper zur Darstellung des Berlinerblaus anwendbar sind, namentlich Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn, und er zweifelte nicht daran, daß man alle anderen thierischen Substanzen dazu gebrauchen könne.

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Darüber, was die neue Farbe eigentlich sei, hatte man zu jener Zeit sonderbare Ansichten. Der Engländer John Brown meinte 1725, das Eisen in dem Vitriol sei es, was eigentlich die blaue Farbe gebe; das Rinds-

*) Johann Conrad Dippel war 1673 auf dem Frankenstein im Odenwald geboren. Zuerst widmete er sich der Theologie, von welcher er aber durch die Alchemie bald abgezogen wurde. Er trieb sich viel umher, und starb als dänischer Kanzleirath 1734. Seine chemischen, oder vielmehr alchemistischen Schriften, welche er unter dem Namen Christianus Democritus herausgab, sind folgende: »Wegweiser zum verlorenen Licht und Recht« u. s. w. (1704); »Chymischer Versuch zu destilliren« (1729); »Aufrichtiger Protestant« u. s. w. (1733) u. a.

blut und das Alkali dienten nur dazu, die Eigenschaft des Eisens, blau zu färben, hervortreten zu lassen; Berlinerblau sei die Erde des Alauns, die durch einen Bestandtheil des Eisens blau gefärbt sei. Dieser Ansicht pflichtete St. F. Geoffroy 1725 bei; er glaubte, im Eisen befinde sich ein erdharziger Bestandtheil (une partie bitumineuse), welchem die blaue Farbe eigenthümlich sei, wie dies daraus hervorgehe, daß der Stahl bei dem Erhitzen, où ce bitume raréfié par la chaleur du feu est un peu élevé à la surface du métal, blau anlaufe. Er hielt das mit Blut calcinirte Alkali für eine Art Seife, welche thierisches Oel enthalte. Bei der Vermischung der Blutlauge mit der Lösung von Vitriol und Alaun vereinige sich die Säure dieser Salze mit dem zugesetzten Alkali, die Erden des Vitriols und des Alauns fallen nieder, die letztere gefärbt durch das Bitumen des Eisens, welches durch das thierische Oel aufgenommen und mit dieser Erde verbunden worden sei. Die gefärbte Alaunerde sei blau, aber wegen der Beimischung von gelber Eisenerde sehe der Niederschlag grün aus; Salzsäure nehme die Eisenerde und die nicht gefärbte Erde des Alauns auf und lasse nur die blau gefärbte Erde zurück (il ne reste plus que la terre alumineuse, qui étoit chargée du bitume bleu du fer); das sei das Berlinerblau. In einer anderen Abhandlung von demselben Jahre verließ Geoffroy diese Theorie, insofern die Färbung auf einer Uebertragung des Bitumens des Eisens mittelst thierischen Oeles vor sich gehen sollte; er äußerte sich jetzt nur sehr allgemein, das Alkali erhalte die Eigenschaft, mit Vitriol und Alaun einen blau werdenden Niederschlag hervorzubringen, dadurch, daß sich Phlogiston (le principe inflammable) in großer Menge in ihm anhäufe.

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Cl. J. Geoffroy stellte 1743 folgende Ansicht auf: Reines Alkali würde aus der Lösung von Vitriol und Alaun nur Eisenerde und Erde des Alauns niederschlagen. Durch das Calciniren mit Blut mische man dem Alkali Brennbares zu (er bezeichnet dies noch als soufre animal oder principe sulfureux (vergl. Theil III, Seite 115); dieses reducire etwas Eisen bei der Fällung; das gefällte fein zertheilte Eisen sehe für sich schwarz aus, aber durch die Erde des Alauns zertheilt, blau; die Zumischung von gelber Eisenerde mache den Niederschlag grün; diese Eisenerde werde durch die Salzsäure entfernt, qui laisse net le mars revifié sur la terre de l'alun dont les surfaces se trouvent alors disposées de telle sorte qu'elles réfléchissent les rayons bleus. Geoffroy giebt hier auch an, daß man den

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Niederschlag von Vitriol und Alaun mit Blutlauge auch durch etwas Salpetersäure blau machen könne, daß auch ohne Zusatz von aller Säure nach der Präcipitation sich ein blauer Niederschlag erhalten lasse, und daß dies besonders gelinge, wenn man einen Eisenvitriol anwende, der lange aufgelöst gewesen sei, und aus welchem sich Eisenerde abgesetzt habe (eisenoxydhaltigen Vitriol). — Die Blutlauge nennt er auch un alkali rendu sulfureux par une matière animale; was dem Alkali hier zugemischt sei, lasse sich am besten mit dem Phosphor vergleichen; in dem Berlinerblau sei ein principe sulfureux extrait des matières animales, subtilisé par le feu, réuni à des parties ferrugineuses extrêmement divisées et joint à une terre absorbante. Geoffroy erwähnt noch, daß das Berlinerblau bei dem Erhitzen in verschlossenen Gefäßen flüchtiges Laugensalz entwickele.

Eine ähnliche Ansicht äußerte der Franzose Menon 1747 und 1749; auch nach ihm kommt die blaue Farbe dem Eisen wesentlich zu; Berlinerblau sei Eisen, welches durch das Brennbare der Blutlauge von aller salzartigen Materie genau geschieden sei, und Erde aus dem Alaun, deren Farbe die dunkle des Eisens etwas heller werden lasse.

Die eben besprochenen Meinungen gingen schon zum Theil dahin, daß das Alkali bei dem Calciniren mit Blut brennbare Bestandtheile aufnehme, phlogistisirt werde. Diese Ansicht führte Macquer weiter aus; seine erste Abhandlung über das Berlinerblau (1749) beschäftigte sich vorzüglich mit der Anwendung desselben in der Färberei, seine zweite (1752) untersuchte die Bestandtheile dieses Farbenmaterials. Macquer zeigte hier zuerst gegen die früher manchmal geäußerte Meinung, wonach nur der brennbare Bestandtheil des Eisens in dem Berlinerblau enthalten sein sollte, daß dieses Metall ganz darin enthalten ist; sodann beschrieb er, wie Alkali auf diesen Körper einwirkt.

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Er fand, daß dabei Eisenkalk zurückbleibt, und daß das Alkali eine Substanz aufnimmt, die es zum Theil neutralisirt; wenig Alkali mit überschüssigem Berlinerblau gekocht, wurde neutral, und die Flüssigkeit fällte Eisenlösungen blau. Macquer zeigte noch, daß der Alaun und die in ihm enthaltene Erde zur Bildung des Berlinerblaus nichts beitragen; er erklärte dieses Pigment für Eisen, das durch einen besonderen Stoff blau gefärbt sei; dieser Stoff sei brennbarer Natur, phlogistonartig; daher der Name phlogistisirtes Alkali für dasjenige, mit welchem dieser Stoff nach Macquer's Verfahren verbunden worden ist.

Das so erhaltene phlogistisirte Alkali (das Blutlaugensalz) hielt man

lange für eisenfrei, oder doch das darin befindliche Eisen nur für eine Verunreinigung. Darauf, daß die nach Macquer's Vorschrift erhaltene Flüssigkeit eisenhaltig ist, machte Baumé 1773 aufmerksam, und gab an, daß sie auf Zusatz von Essig einen sich bläuenden Niederschlag bilde. Mehrere Methoden wurden zu jener Zeit veröffentlicht, nach welchen man dem Macquer'schen phlogistisirten Alkali den Eisengehalt ganz entziehen könne, was damals als eine um so wichtigere Aufgabe erschien, da man sich dieser Verbindung, nach Bergman's Vorschlag, bedienen wollte, Eisen behufs der quantitativen Bestimmung damit auszufällen, bis endlich Berthollet 1787 zeigte, daß das reine nach Macquer's Verfahren bereitete Blutlaugensalz Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Daß sich dieses Salz, das Kaliumeisencyanür oder Ferrocyankalium, in fester Gestalt darstellen läßt, erwähnen zuerst Sage in seiner Mineralogie docimastique 1772, und Bergman in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's 1775. Scheele gab 1784 an, dieses Salz durch starken Weingeist aus seiner Auflösung zu fällen. — Daß statt des Kali's zur Bereitung des phlogistisirten Alkali's aus Berlinerblau auch flüchtiges Alkali dienen kann, zeigte Meyer in Osnabrück schon 1764 in seinen »Chymischen Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalkes« u. s. w.; die entstehende Verbindung (Ammoniumeisencyanür) wurde als flüchtige Blutlauge benannt.

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

Betrachten wir jetzt, wie sich die Kenntniß des Stoffes, welcher der Blutlauge und dem Berlinerblau eigenthümlich ist, weiter entwickelte. Bisher war er meist als ein verbrennlicher oder phlogistonartiger Körper betrachtet worden (weil man später das Phlogiston für identisch mit dem Wasserstoffgas hielt, erklärte de la Metherie in seinem Essai sur l'air pur 1785 die Blutlauge für Alkali, welches mit brennbarer Luft verbunden sei); 1772 meinte Sage in seinen Elemens de mineralogie docimastique, jener Stoff sei nichts Anderes als Phosphorsäure; das folgende Jahr unterschied er ihn von der Phosphorsäure ganz allgemein als eine thierische Säure. Guyton de Morveau 1772 und Bergman 1775 hielten diesen Stoff gleichfalls für eine Säure, aber keiner ermittelte etwas über ihre Constitution. 1784 erklärte Westrumb die Blutlauge für eine Mischung aus einem thierischen Oel, einer besonderen salmiakartigen Substanz und einer Säure, die an das Alkali gebunden sei, und 1786 behauptete er, der eigenthümliche färbende Stoff in der Blutlauge sei eine Verbindung von Phosphorsäure,

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

flüchtigem Alkali und Phlogiston, er sei eine Art destillirbarer flüchtiger Phosphorseife.

Diese Ansicht fand in Deutschland Anhänger, aber nur so lange, bis das antiphlogistische System auch hier die Oberhand bekam und man die Untersuchungen der Antiphlogistiker, welche hier bisher oft wenig geachtet worden waren, besser würdigte. Da trat denn auch Westrumb's Ansicht zurück vor den Resultaten, welche Berthollet gefunden hatte; Berthollet's Untersuchungen selbst aber ging eine wichtige Arbeit von Scheele voraus, über welche zuerst zu berichten ist.

Entdeckung der Blausäure.

Diese Arbeit wurde in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 und 1783 publicirt. Scheele fand, daß sich das färbende Princip der Blutlauge oder des Blutlaugensalzes isoliren läßt, wenn man diese Körper mit Schwefelsäure destillirt. Er zeigte, daß hier eine Luftart übergeht, welche entzündlich ist, vom Wasser absorbirt wird, und den Eisenkalk, der sich auf einem erst mit Eisenvitriollösung und dann mit Alkali benetzten Papiere befindet, blau färbt. Dieser Körper erhielt die Benennung Berlinerblausäure, abgekürzt Blausäure (Bergman nannte sie acidum coerulei berolinensis oder acidum tingens, Guyton de Morveau acide prussique, Hermbstädt zootische Säure). — Scheele zog aus den Beobachtungen, daß die gasförmige Blausäure bei der Verbrennung Luftsäure (Kohlensäure) giebt, daß die blausauren Salze bei der Destillation flüchtiges Alkali geben, und daß vegetabilische Kohle und Alkali nicht für sich, wohl aber wenn Salmiak auf sie in der Hitze einwirkt, Blutlauge bilden, die Schlußfolgerung, die Blausäure bestehe aus flüchtigem Laugensalze und Kohlenstoff (oder aus flüchtigem Laugensalze, Luftsäure und Phlogiston). Bei dieser Untersuchung entdeckte Scheele auch das Cyanquecksilber, indem er Berlinerblau mit Quecksilberoxyd kochte. Er erhielt Cyanammonium, indem er das mit Berlinerblau digerirte Ammoniak destillirte; nach seiner Angabe erhält man in der Vorlage flüchtiges Alkali, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblaus geschwängert. Er gab auch an, man erhalte es durch Destillation trocknen Ochsenblutes. Er beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Vereinigung der Blausäure mit wässerigem Kali erhält, sich durch die Wärme leicht zersetzt. Er scheint bereits vermuthet zu haben, daß in dem Berlinerblau verschiedene Eisenkalke (verschiedene Oxydationsstufen des Eisens) enthalten sind, und daß in der Macquer'schen Blutlauge unvollkommener Eisenkalk (Eisenoxydul) enthalten ist.

Berthollet führte diese Untersuchungen 1787 weiter fort. Er zeigte zuerst, wie schon oben erwähnt wurde, daß in dem sogenannten phlogistisirten Alkali (dem Kaliumeisencyanür) neben Blausäure und Alkali auch Eisen enthalten ist; er fand, daß Chlor bei seiner Einwirkung auf Blausäure Salzsäure bildet, und daß eine andere flüchtigere Verbindung von durchdringenderem Geruche entsteht, die er für oxydirte Blausäure hielt. Er fand als Zersetzungsproducte der blausauren Salze Ammoniak und Kohlensäure, und betrachtete hiernach die Blausäure als aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt (diese Ansicht fand Unterstützung in Clouet's Versuchen [1791], welche die schon von Scheele wahrgenommene Bildung der Blausäure bei Einwirkung des Ammoniaks auf glühende Kohle bestätigten). Berthollet glaubte, die Blausäure enthalte keinen Sauerstoff, weniger aber auf directe Versuche gestützt, als auf theoretische Betrachtungen; unwahrscheinlich sei es, daß Sauerstoff darin enthalten sei, da noch andere Stoffe zugegen seien (Kohlenstoff und Wasserstoff), welche große Neigung haben, mit dem Sauerstoff besondere Verbindungen einzugehen, und da die Blausäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen könne; keinenfalls sei so viel Sauerstoff in ihr enthalten, daß er allen darin vorhandenen Kohlenstoff oxydiren könne, denn bei der Destillation des Berlinerblaus erhalte man kohlenwasserstoffhaltiges Gas.

Untersuchung der Blausäure.

Vauquelin und Fourcroy entdeckten bald darauf, daß sich Blausäure bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure bildet, und der Letztere zog daraus den Schluß, die Salpetersäure liefere hierbei den Sauerstoff als einen der zur Entstehung der Blausäure nothwendigen Bestandtheile. In seiner Statique chimique (1803) ließ Berthollet die Frage unentschieden, zog aber doch vor, die Blausäure unter der Voraussetzung abzuhandeln, daß sie keinen Sauerstoff enthalte. Ihre Entstehung erklärte er folgendermaßen: durch das Calciniren von Alkali mit thierischen Substanzen bilde sich eine Verbindung von Kohle und Stickstoff (charbon azoté), welche sich mit dem Alkali vereinige; es entstehe eine Zusammensetzung, welche der Schwefelleber vergleichbar sei, und mit Wasser in Berührung dieses ähnlich wie die Schwefelleber zersetze; nach Berthollet tritt der Wasserstoff des Wassers an die Verbindung von Kohle und Stickstoff und bildet Blausäure (nebst etwas Ammoniak), und der Sauerstoff des Wassers oxydirt einen anderen Theil Kohle zu Kohlensäure. — Berthollet machte hier noch darauf aufmerksam, daß die Blausäure selbst kaum den Namen

Untersuchung der Blausäure.

einer Säure verdiene, daß sie aber durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einem Körper werde, der weit mehr Analogie mit den anderen Säuren zeige.

In demselben Jahre, wo Berthollet diese Ansichten aussprach (1803), legte auch Curaudau dem Pariser Institut eine Abhandlung über die Blausäure vor. Auch er betrachtete das mit thierischen Substanzen calcinirte Alkali als eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff mit Alkali, welche mit Wasser in Berührung dieses zersetze und Blausäure bilde. Die Blausäure selbst (die Verbindung aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff), sei aber keine Säure, sondern ein Radical (er schlug dafür den Namen Prussire vor), welches unter der Einwirkung von Metalloxyden durch den Sauerstoffgehalt derselben erst zu einer Säure werde. Deshalb neutralisire die Blausäure für sich das Kali nicht, wohl aber die mit oxydirtem Eisen verbundene.

Auch Proust arbeitete zu jener Zeit über diesen Gegenstand. Er zeigte 1799, daß die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens durch Blutlaugensalz weiß niedergeschlagen wird, und daß der Niederschlag sich erst blau färbt, wenn das Eisen in ihm sich höher oxydirt. Berthollet bestritt dies in seiner Statique chimique, und behauptete, der weiße Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit Blutlaugensalz könne auch ohne Aufnahme von Sauerstoff sich blau färben; seine Erklärung, wie dies geschehen soll, ist mir nicht ganz klar; er scheint zu glauben, ein weißer Niederschlag bilde sich hier, wenn nur wenig Wasser zugegen sei, und dieser enthalte dann Schwefelsäure, ein blauer bilde sich bei Gegenwart von vielem Wasser, und dies sei reineres blausaures Eisen. 1806 zeigte Proust, daß das Eisenoxydul aus dem Blutlaugensalz die Blausäure nicht verläßt, wenn sie durch Wahlverwandtschaft von einer Basis auf eine andere übertragen wird, und daß es auch in dem Berlinerblau enthalten ist. Auch er erklärte die Blausäure für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, deren Zusammensetzungsverhältniß aber noch unbekannt sei.

Vollständiger noch lehrte viele blausaure Verbindungen Ittner *) kennen durch seine »Beiträge zur Geschichte der Blausäure« (1809). Er erhielt die wasserfreie Blausäure in Gasgestalt; aus der Zersetzung der wäs-

*) Franz von Ittner starb 1821, 35 Jahre alt, als Professor der Chemie und Mineralogie zu Freiburg im Breisgau.

serigen Blausäure, welche in stickstoffhaltige Kohle und Ammoniak zerfalle, schloß auch er, daß ihre Bestandtheile Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff seien. Er betrachtete die Verbindungen des Eisenoxyduls mit Blausäure und anderen Basen als Doppelsalze. Durch ihn wurden die giftigen Eigenschaften der Blausäure außer Zweifel gesetzt *).

Untersuchung der Blausäure.

Die von Berthollet bereits angedeutete Ansicht, die Blausäure werde durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einer stärkeren Säure, wurde von Robert Porret wieder aufgenommen, von welchem die Schriften der Royal society zu London für 1814 und 1815 zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand enthalten. Porret behauptete hier, die sogenannten blausauren Doppelsalze, welche Eisenoxydul enthalten, seien als einfache Salze zu betrachten, deren Säure aus den Bestandtheilen der Blausäure und aus Eisenoxydul zusammengesetzt sei. Diese Säure nannte er Ferruretted-Chyazic-Acid, um ihre Bestandtheile zu bezeichnen (aus C [arbon], hy [drogen], az [ot] zusammengesetzt). Ebenso wie das Eisenoxydul habe auch der Schwefel das Vermögen, mit den Bestandtheilen der Blausäure eine stärkere Säure zu bilden; das Product dieser Vereinigung, die Schwefelblausäure, nannte er Sulphuretted-Chyazic-Acid. (Die Schwefelblausäure wurde durch Porret zuerst bestimmter bekannt; daß blausaure Salze unter gewissen Umständen das Vermögen erhalten können, Eisenoxydlösungen roth zu färben, war schon früher beobachtet worden, namentlich von Winterl 1790 [welcher annahm, es wirke hier eine eigenthümliche Säure, die Blutsäure], von Bucholz 1798, von Rink 1804, u. A. — Porret erhielt diese Säure zuerst 1808, als er Schwefelkalium und Berlinerblau mit einander kochte.

Entdeckung der Schwefelblausäure.

*) Dioskorides und andere Schriftsteller des Alterthums erwähnen bereits der giftigen Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. Poli lehrte 1713 aus Kirschlorbeerblättern ein betäubendes flüchtiges Oel bereiten; das Kirschlorbeerwasser wandte zuerst der Engländer Baylies 1773 als Heilmittel innerlich an. Scheele und die zunächst auf ihn folgenden Chemiker, welche über die Blausäure arbeiteten, erkannten die Giftigkeit dieses Körpers nicht. Die Aehnlichkeit in dem Geruche des Bittermandelwassers und der Blausäure leiteten auf den Gedanken, daß der erstere Körper Blausäure enthalte, und Bohm in Berlin wies diese 1802 wirklich darin nach, was Gehlen und Schrader bestätigten. Gehlen äußerte 1803, jene Wasser möchten ihre Wirksamkeit dem Gehalt an Blausäure verdanken, und Schrader rechtfertigte in demselben Jahre diese Vermuthung, indem er fand, daß Vögel durch flüssige oder dampfförmige Blausäure schnell getödtet werden. Umfassendere Versuche stellten dann Ittner und nach ihm viele Andere an.

Entdeckung der Schwefelblausäure.

Er fand, daß sich hierbei ein Körper bildet, aus welchem durch oxydirende Mittel wieder Blausäure entsteht, und da er ihn auch durch Desoxygenation derselben erhalten zu haben glaubte, so nannte er ihn 1809 prussous acid [blauige Säure oder desoxygenirte Blausäure]. 1814 bestimmte er ihre qualitative Zusammensetzung richtig, aber er vermochte nicht, die quantitative richtig auszumitteln, ebenso wenig wie Grotthuß, welcher diese Säure [er nannte sie Anthrazothionsäure, von ἄνθραξ, Kohle, Azot und θεῖον, Schwefel] 1818 untersuchte; dies geschah erst durch Berzelius 1820.)

Entdeckung des Cyans.

Unmittelbar auf Porret's Untersuchungen folgten die von Gay-Lussac, welche über die Zusammensetzung der Blausäure und der bis dahin als blausaure Salze angesehenen Verbindungen das hellste Licht verbreiteten, und für die organische Chemie noch dadurch besonders wichtig wurden, daß sie zuerst die Existenz eines zusammengesetzten Körpers außer Zweifel setzten, welcher sich doch ganz wie ein chemisch einfacher verhält. — Schon 1811 hatte Gay-Lussac die reine Blausäure im tropfbar-flüssigen Zustande dargestellt, und ihre physikalischen Eigenschaften genau untersucht, ohne aber damals etwas über ihre Zusammensetzung zu äußern. 1815 publicirte er seine Analyse der Blausäure, welche die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Mischung dieses Körpers darthat. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff, und behauptete, sie sei die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, welches er Cyanogène (von κύανος, blau, und γεννάω, erzeugen) nannte; die bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachteten Körper seien Verbindungen jenes Radicals mit Metallen. Er lehrte das Cyan im isolirten Zustande darstellen, und zeigte, daß der von Berthollet bei Einwirkung des Chlors auf Blausäure wahrgenommene und als oxygenirte Blausäure bezeichnete Körper Chlorcyan sei.

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Die späteren Entdeckungen über die Cyanverbindungen können hier nur kurze Erwähnung finden, und nur die wichtigsten sind hier zu berühren. — Berzelius zeigte 1819, daß sich alle eisenhaltigen blausauren Salze als Doppelcyanüre betrachten lassen. — Das Jodcyan entdeckte Wöhler 1821. — Vauquelin hatte schon 1818 vermuthet, daß bei der Einwirkung des Cyans auf wässerige Alkalien sich eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff bilde; Wöhler wies 1822 die Existenz einer solchen Cyansäure nach, und bestimmte ihre Zusammensetzung. — Das rothe Cyaneisenkalium (Ferridcyankalium) und die aus demselben sich ableitenden Verbindungen entdeckte L. Gmelin 1822. — Faraday condensirte das Cyan 1823. —

Gay-Lussac vertheidigte 1823 die Ansicht, in den schon länger bekannten eisenhaltigen Cyansalzen (den Ferrocyanverbindungen) sei eine eigenthümliche eisenhaltige Säure enthalten, die er als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, des Cyanoferre, betrachtete. — Von den Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff wurde die mit dem kleineren Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Gay-Lussac 1815, die mit dem größeren durch Wöhler 1824 entdeckt. — Die Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff entdeckte Zeise 1824. — Das Schwefelcyan isolirte Liebig 1829, und untersuchte die Zersetzungsproducte desselben, des Schwefelcyanammoniums u. a. 1834.

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Bereits 1800 hatte Edward Howard das detonirende Quecksilberpräparat entdeckt, welches man durch Behandlung des Quecksilbers mittelst Salpetersäure und Weingeist erhält, und bald darauf derselbe und 1802 Brugnatelli das auf ähnliche Weise bereitete Knallsilber. Howard glaubte, das so erhaltene Knallquecksilber enthalte Salpeteräther und oxalsaures Quecksilberoxyd mit einem Ueberschuß an Sauerstoff, Brugnatelli hielt das Knallsilber für oxalsaures Silber. Von dem Knallsilber behauptete Descotils 1807, es enthalte Ammoniak und einen vegetabilischen Stoff in seiner Mischung. Später betrachtete man beide Körper als Doppelsalze von Oxalsäure, Ammoniak und Metalloxyd. Liebig, welcher diese Präparate seit 1822 untersuchte, erkannte sie als Salze einer besonderen Säure, die er als Knallsäure bezeichnete, und deren Zusammensetzung er 1823 auszumitteln suchte; genauer geschah dies 1824 in einer von ihm und Gay-Lussac gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung, wo diese Chemiker für die Knallsäure genau dieselbe Zusammensetzung fanden, wie sie Wöhler 1822 für die Cyansäure ermittelt hatte. Da zu jener Zeit die Existenz isomerer Körper noch nicht erkannt war, so glaubte man nicht annehmen zu können, daß zwei Säuren von so verschiedenen Eigenschaften gleich zusammengesetzt seien; Liebig vermuthete 1825, die Cyansäure möge weniger Sauerstoff enthalten, was Wöhler indeß in demselben Jahre widerlegte, und Liebig selbst bestätigte 1826, daß das knallsaure und das cyansaure Silberoxyd gleich zusammengesetzt sind. — Serullas *) entdeckte 1827

*) George Simon Serullas war 1774 zu Poncin, einem kleinen Dorfe im Departement de l'Ain, nahe bei Nantua, geboren. 1793 trat er als Apotheker in die französische Armee ein, und blieb in dieser Stellung bis

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

das feste Chlorcyan; seine Zusammensetzung ermittelte er 1828, und zeigte, daß es durch Erhitzen mit Wasser eine Verbindung des Cyans mit Sauerstoff bildet; er hielt diese für reicher an Sauerstoff, als die Cyansäure. Wöhler zeigte 1829, daß die von Serullas entdeckte Säure auch erhalten wird bei der Destillation der Harnsäure *) und bei dem Erhitzen von Harnstoff **). Auf Serullas' Angabe hin wurde die von ihm entdeckte

---

1814, wo er Professor an dem Hôpital militaire d'instruction zu Metz wurde. 1829 wurde er, an Vauquelin's Stelle, zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt. Er starb 1832.

Harnsäure.

*) Die Harnsteine wurden zuerst von Paracelsus unter dem chemischen Gesichtspunkte betrachtet, welcher ihre Entstehung dem Niederfallen des Weinsteins verglich (vergl. Theil I, Seite 101). Van Helmont begnügte sich nicht damit, eine Theorie über ihre Bildung aufzustellen (er glaubte, diese sei analog der des Niederschlages, welchen eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit rectificirtem Weingeist hervorbringt; vergl. Theil I, Seite 126), sondern unterwarf sie auch einer chemischen Untersuchung; wie er in seinem Tractat de lithiasi (1644) berichtet, erhielt er daraus durch trockne Destillation flüchtiges Alkali, eine gelbe krystallinische Masse, welche sich im Halse der Retorte ansetzte, etwas brenzliches Oel und Kohle. Aehnliche Erfahrungen machten andere Chemiker, von denen einige die Entstehung von Oel leugneten. Die Untersuchungen auf nassem Wege, welche frühere Chemiker anstellten, boten nichts besonders Belehrendes, bis Scheele 1776 Harnsteine untersuchte, welche in Aetzkali löslich waren, und daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen wurden; er bemerkte auch, daß sie sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure lösten, und daß diese Lösung bei dem Abdampfen einen rothen Rückstand ließ. Scheele erklärte diese Steine an einer Stelle für ein öliges Salz, worin die Säure einige Ueberhand habe, an einer anderen geradezu für eine neue feste Säure. Gleichzeitig hatte auch Bergman einen Harnstein untersucht, und ebenfalls die rothe Farbe bemerkt, welche durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht. — Die Harnsäure wurde zuerst als Blasensteinsäure (acide lithique) bezeichnet; die jetzt gebräuchlichen Benennungen veranlaßte Pearson 1797, indem er dafür die Benennung uric oxide vorschlug, wofür Fourcroy 1799 acide urique brauchte. — Scheele bemerkte schon, daß die Harnsäure bei der trocknen Destillation einen sauren Sublimat giebt, welchen er mit Bernsteinsäure verglich; Pearson verglich denselben (1797) mit Benzoësäure; Fourcroy hielt ihn dann für identisch mit der Harnsäure; W. Henry später für eine eigenthümliche Säure, was Lassaigne und Chevallier 1820 bestätigten (sie gaben dafür den Namen acide pyro-urique), aber ohne die Zusammensetzung richtig zu ermitteln.

Harnstoff.

**) H. M. Rouelle fand in einer Untersuchung des Harns, welche er in dem Journal de Médecine 1773 publicirte, daß der Harn nach dem Abdampfen und nach dem Auskrystallisiren der unorganischen Salze eine extractartige

Säure als Cyansäure, die von Wöhler untersuchte als cyanige Säure bezeichnet. Liebig und Wöhler fanden 1830, daß beide dieselbe Zusammensetzung haben, und sie ermittelten genauer die Beziehungen zwischen diesen Körpern; was früher als Cyansäure bezeichnet worden war, erhielt jetzt diesen Namen wieder, und die zuerst von Serullas aufgefundene Säure wurde nun als Cyanursäure bezeichnet.

Substanz hinterlasse, von welcher ein Theil auch in Weingeist löslich sei, der andere nicht. Er nannte den ersteren matière savoneuse, den letzteren matière extractive. Von der ersteren gab er an, sie nicht ganz frei von Salzsäure erhalten zu haben; sie sei krystallisirbar, zerfließlich und liefere bei der Destillation flüchtiges Alkali, etwas Oel und Salmiak. Scheele berichtete in seiner Abhandlung über die Aepfelsäure (1785), in der seifenartigen Materie des Harns sei Benzoësäure und flüchtiges Alkali enthalten, und er scheint geglaubt zu haben, der bei der Erhitzung jener Materie sublimirende Körper sei Benzoësäure. — Genauer bekannt wurde der Harnstoff durch Fourcroy und Vauquelin (1799); sie bezeichneten ihn als urée (Harnstoff). Seine künstliche Darstellung entdeckte Wöhler 1828.

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen.

Früheste Kenntnisse über die Fette.

Ueber die frühesten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über seine Benutzung läßt sich nichts angeben; in sehr alter Zeit wußte man auch schon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den ältesten Schriften des alten Testaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweisen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. a. Zur Darstellung der Oele im Allgemeinen bediente man sich damals zweier Methoden: des Auspressens, und des Kochens mit Wasser, wo sich Oel oben abschied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weise zuerst Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemilch stark geschüttelt oder in Bewegung gesetzt, und was sich oben abscheide, abgesondert; der letztere braucht für diese Substanz bereits die Benennung *βούτυρον* (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fettesten Milch, z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis sich das Fett sondere; die Butter könne man statt des Oeles zur Zubereitung von Gemüsen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar ist, war damals erkannt; Dioskorides spricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derselben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verseifung.

Die Operation, welche das meiste Licht auf die chemische Natur aller dieser Fette geworfen hat, ist die Verseifung, und diese war auch schon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Uebersetzungen der Schriften des

Verseifung.

alten Testaments, welche das Wort Seife enthalten, beweisen zwar Nichts für eine so frühe Kenntniß derselben, denn nach der bestimmten Aussage Sprachkundiger bedeutet das, was die Uebersetzer durch Seife wiedergaben, eigentlich alkalische Lauge oder den seifenartigen Saft einer Pflanze. Selbst Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., scheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch spricht er von einem Präparate, dessen hier zu erwähnen ist; wo er von der Rebenasche handelt, sagt er, sie sei in Verbindung (eigentlich verschmiert) mit Fett oder Oel gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß sich Natron mit Oel verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch sevum caprinum cum calce; er fährt weiter fort: prodest et sapo; Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus fagino et caprino; duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis. Seife aus Buchenasche und Ziegenfett war also damals bekannt, scheint aber hauptsächlich als haarverschönerndes Mittel angewandt worden zu sein. Die Unterscheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliseife damals schon bereitet wurden. — In der Schrift de simplicibus medicaminibus, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aschenlauge mit Kalk; die beste sei die deutsche, denn sie sei am reinsten und gewissermaßen am fettesten; dann folge die gallische; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutsche Seife hier als fettere (weichere) von der gallischen unterschieden wurde, hatte wohl darin seinen Grund, daß die erstere mit Alkali aus der Asche von Binnenlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Asche (Natron) bereitet wurde.

Pflasterbildung.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaster bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (μολύβδαινα) werde mit Oel gekocht leberfarbig, und man mische es zu fetten Pflastern. Vollständiger berichtet Plinius: Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem trahit. — — Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hulcera; emplastrisque, quae non alligantur. — — Compositio ejus est libris tribus, et cerae libra una, olei tribus heminis. — Uebrigens sollen schon

Pflasterbildung. früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaster, dessen Erfinder der letzte pergamenische König Attalus (starb 133 vor Chr.) gewesen sein soll; die Entdeckung des Diachylonpflasters (aus Bleiglätte und Oel) wird auch einem zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Arzte Menekrates zugeschrieben.

Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fettes.

Die Ansicht, welche lange über die Seifenbildung herrschte, war die, es vereinige sich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Constitution des ersteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker schlossen daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen diese angreife, auf einen Säuregehalt desselben; auch daraus, daß sich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denselben Schluß. Dies behauptete z. B. Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde auch widersprochen. Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Oel enthalte eine Säure, weil es Kupfer angreife; mit demselben Rechte könne man sagen, Oel enthalte ein Alkali, denn auch dieses greife Kupfer an. Stahl scheint mehr zu der Ansicht hinzuneigen, welche Becher in seiner Physica subterranea (1669) aufgestellt hatte, Oel bestehe aus Luft, Wasser und Erde, was man durch die Erscheinungen bei der Destillation beweisen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts sprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verstehen sie darunter die hypothetische elementare Säure, zum Theil stützen sie sich dabei darauf, daß man bei der Destillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß sich Fett nicht allein mit Alkalien, sondern auch mit Erden und metallischen Substanzen verbinden könne, suchte Berthollet in den Memoiren der Pariser Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermischung von gewöhnlicher Seife mit Auflösungen von Erd- oder Metallsalzen stellte er viele solcher Verbindungen dar.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Wenig wurde eine Erscheinung beachtet, und dann falsch erklärt, welche schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden war; daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. Cl. J. Geoffroy berichtete schon in den Memoiren der Pariser Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zerlege,

das ausgeschiedene fette Oel viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Oel werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Oel in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Oel enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Oel könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillirte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chymie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Oel erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsproducten bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Crell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Oel und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsproducten) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

theile, sondern als einfachere organische Verbindungen, die unter einander ebenso verschieden seien, wie es etwa die verschiedenen Arten von Zucker sind. Als Unterscheidungsgründe dienten die Herkunft und die Consistenz; man unterschied fette Oele, und zwar schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallensteinen machte Gren 1788 aufmerksam; Fourcroy stellte später diese Substanz, den Wallrath und das in den Fettleichen gebildete Fett*) zu einer besonderen Klasse zusammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigte nachher die Verschiedenheit dieser drei Körper, und benannte das Gallenfett als Cholesterin). Bucholz unterschied den Amberstoff (Amberfett, Ambreïn) 1809 als eigenthümlich. John versuchte, die näheren Bestandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelst Weingeist in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde stets noch angenommen, das verseifbare Fett verbinde sich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaster; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts zu der Ansicht hin, bei dem Kochen des Fettes mit Bleioxyd nehme das erstere Sauerstoff aus dem letzteren oder aus der Atmosphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verseifung blieb die von Scheele schon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche süße Substanz ausgeschieden wird, welche mit Salpetersäure behandelt Zuckersäure (Kleesäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß diese Substanz auch in anderen Oelen, selbst in dem Schweinefett und in der Butter, enthalten sei, und daß man sie syrupförmig erhalten könne; von dem Zucker sei sie verschieden, da sie nicht krystallisirbar sei, nicht gähre, sich gegen eine Lösung von Kali in Weingeist anders verhalte, u. s. w. Scheele selbst erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieses Körpers für die Erklärung der Seifenbildung ist; er gab an, auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolsäure abgeschieden habe, mittelst Bleioxyd den süßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

Entdeckung des Glycerins.

*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet sich ein an diesen gerichteter, von Oldenburg, dem ersten Secretair der royal society, geschriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howard habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches sich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verstorbenen Mannes an der Stelle des Bauches desselben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleioxyd sogleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Weingeist und schnellere Verbindbarkeit mit Bleioxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

Chevreul's Untersuchungen über die Fette.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; μάργαρος, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig graisse fluide nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fette aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's Untersuchungen über die Fette.

und stellte mit beiden viele salzartige Verbindungen dar. 1816 war er in seinen Forschungen weit genug gekommen, um die Verseifung als auf der Verbindung von Alkali mit den sauren Substanzen im Fett und als auf der Ausscheidung vou Glycerin beruhend zu erklären; jene saure Substanzen bezeichnete er nun als acide margarique und acide oléique. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath untersucht, und darin eine eigenthümliche feste Säure, acide cetique, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menschen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänsefett zu untersuchen, und er betrachtete ihre Consistenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen festen und flüssigen Fettes*), welche beide Substanzen er jetzt Stearin (von στέαρ, Talg) und Elain (von ἔλαιον, Oel) nannte; gleicher Ableitung sich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1818 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerst als eigenthümlich betrachtete, feste fette Säure mit der Margarinsäure übereinstimme. Er beschrieb auch damals das Aethal, welchen Namen (aus den Anfangsbuchstaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieser Substanz nach Untersuchung ihrer quantitativen Zusammensetzung beilegte, weil sie sich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachten lasse. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinsäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 untersuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterschied er von der Buttersäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinsäure, und entdeckte er die Hircinsäure. 1820 unterschied er die weniger schmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinsäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Säuren, acide margarique und acide margareux, welche letztere er später acide stéarique nannte. 1821 begann er die Elementarconstitution der von ihm entdeckten Körper zu untersuchen; damals widerlegte er auch die Ansicht, das bei der Behandlung von Fibrin und anderen anscheinend fettfreien thierischen Substanzen mit Alkohol zum Vorschein kommende Fett sei als ein Product anzusehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleisch durch Salpetersäure Fett gebildet werde. — Die Resultate seiner Untersuchungen stellte

*) Gleichzeitig stellte Braconnot diese Betrachtung auf für die vegetabilischen Fette, deren leichter schmelzbarer Bestandtheil durch diesen als huile absolu, der festere als suif absolu bezeichnet wurde.

Chevreul zusammen in seinen Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (1823).

Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Oeles.

Daß sich die medicinische Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeist löse, und die Auflösung bei niedriger Temperatur zu einer durchscheinenden Masse gestehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariser Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenspiritus zur Untersuchung von Mineralwasser ein.

Daß die Oele Harz auflösen, wußten die Alten; Plinius spricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflösen von Harz in Oel, und sagt außerdem ganz bestimmt: Resina omnis dissolvitur oleo. — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Oelen soll schon den Arabern bekannt gewesen sein; bestimmt erwähnt Basilius Valentinus der Auflösung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete diese Lösung bereits als Schwefelbalsam.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel.

Ueber die, erst in neuerer Zeit ausführlicher untersuchte, Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Oele liegen schon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche später fast ganz wieder vergessen wurden. Boyle erwähnt schon in seiner History of Fluidity and Firmness, welche in seinen Physiological Essays (1661) enthalten ist, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpetersäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. St. F. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die schädlichen Dämpfe aufzufangen, welche sich bei der Auflösung von Metallen entwickeln; das Mittel bestand darin, die Mischung von Metall und Säure mit einer Schicht Oel zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwende und das Metall in Salpetersäure löse, das Oel fest wie Talg werde; bei der Auflösung mittelst anderer Säuren zeige sich diese Erscheinung nicht, ebensowenig bei der Anwendung destillirter (ätherischer) Oele an der Stelle von fettem ausgepreßtem Oel, dergleichen das Baumöl sei; das feste Fett, welches sich auf diese Weise aus dem Oel bilde, sei sehr sauer, allein man könne ihm durch Waschen mit Wasser die Säure entziehen, ohne daß sich die Consistenz ändere. G. F. Rouelle bemerkte bei seinen Untersuchungen über die Entzündung der Oele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpetersäure behandelt eine weiße Farbe annehme und consi-

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel.

stent werde. Aehnliche Beobachtungen veröffentlichte Macquer in seiner Abhandlung über die verschiedene Auflöslichkeit der Oele in Weingeist (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1745); er hob hier hervor, das Olivenöl lasse sich nur dann durch Salpetersäure in eine weiße butterartige Masse verwandeln, wenn man eine recht rauchende Salpetersäure anwende. Macquer leitete in seinem Dictionnaire de chymie auch die Consistenz der Fette von ihrem Gehalt an Säure ab (vergl. oben, Seite 385), und Pörner, der deutsche Uebersetzer der ersten Auflage dieses Werkes, meinte (1769), die Wahrheit dieser Ansicht erweise sich daran, daß Mandelöl durch Verbindung mit Säure, nämlich durch Behandlung mit (rauchender) Salpetersäure, feste Consistenz erhalte. Priestley berichtete in seinen Experiments and observations relating to various branches of Natural Philosophy (1779), Baumöl absorbire die Salpeterluft, und gerinne dabei. De la Metherie gab 1786 an, Salpetergeist verwandle Baumöl in eine wachsähnliche Substanz.

Aehnliche Wahrnehmungen findet man auch noch später manchmal, aber seltener, angegeben. Aufmerksamer wurde man auf diese Veränderung des Baumöles wieder, als der Apotheker Poutet zu Marseille 1819 eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure als ein Mittel empfahl, die Reinheit des Baumöles zu prüfen; daraus, ob dasselbe mit jener Lösung gemischt später oder früher zu einer consistenten Masse werde, könne man auf die Verfälschung mit anderen Oelen oder anderem Fett schließen. Boudet fand 1823, daß diese Wirkung der Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure auf einem Gehalt an salpetriger Säure beruht, und daß diese die Wirkung hat, das Baumöl und mehrere andere Oele fest zu machen, unter Bildung eines Körpers, welchen Boudet Elaidin nannte.

Fettsäure.

Daß das Fett bei der Destillation eine Säure liefere, war in dem vorigen Jahrhundert öfters beobachtet worden. Grützmacher in einer Dissertatio de ossium medulla (1748), Rhades in einer Dissertatio de ferro sanguinis aliisque liquidis animalibus (1753), Segner und Knape in einer Dissertatio de acido pinguedinis animalis (1754) u. A. erwähnen derselben, und untersuchten ihr Verhalten; Letztere fanden auch, daß man diese Säure an Alkali concentriren und durch Schwefelsäure wieder davon abscheiden könne. Viele Versuche mit dieser Säure stellte Crell 1778 und 1779 an; er hielt sie für eine eigenthümliche, und nannte sie Fettsäure;

auch untersuchte er viele ihrer Salze, und glaubte mit ihr eine eigenthümliche Aetherart hervorgebracht zu haben. Gren hielt bereits diese Säure für Essigsäure; Thénard zeigte 1801, daß die vermeintliche flüchtige Fettsäure wirklich gewöhnlich unreine Essigsäure sei, daß man aber auch manchmal Salzsäure dafür erhalten habe, wenn man zur Concentrirung derselben sie mit unreinem (salzsäurehaltigem) Alkali gesättigt habe; er entdeckte noch, daß sich wirklich eine eigenthümliche Säure bei der Destillation des Fettes bildet, welche aber nicht so flüchtig ist, als was man früher Fettsäure nannte, und welche die Bleisolution fällt. V. Rose d. J. bestätigte 1803 diese Angaben. Bekannt ist, daß diese Fettsäure während längerer Zeit von vielen Chemikern nach Berzelius' (1806) Ansicht für eine durch eine Beimischung abgeänderte Benzoësäure gehalten wurde; ihre Eigenthümlichkeit erwiesen Dumas und Peligot (1834) durch Ermittelung ihrer atomistischen Constitution. Fettsäure.

Der Begriff Oel scheint von jeher auf alle brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten aus Vegetabilien bezogen worden zu sein; in früher Zeit wurden bereits die fetten und die ätherischen Oele mit demselben Namen bezeichnet. In dem 16. Jahrhundert unterschied man destillirte Oele und solche, die auf andere Weise (durch Auspressen oder Kochen mit Wasser) erhalten sind (olea destillata und olea secreta); auch die Bezeichnung olea fixa kommt zu jener Zeit vor, bedeutet aber (z. B. bei Libavius) nicht, was wir jetzt fixe Oele nennen, sondern künstlich dargestellte sogenannte Oele, z. B. dickflüssige Metallpräparate. Nachher unterschied man die Oele, welche den auszeichnenden Geruch der Pflanze, von der sie stammen, noch besitzen, als wesentliche Oele (olea essentialia). Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde auch die Eintheilung aller Oele in fixe und flüchtige eingeführt*). Flüchtige Oele.

Die Alten kannte mehrere flüchtige Oele; so das Steinöl (die Naphtha und deren Entzündlichkeit), das Citronenöl u. a. In Verbindung mit

*) Von letzteren glaubte man früher, sie seien auch darin den fixen Oelen ähnlich, daß sie alle mit Alkalien Seifen bilden können; namentlich wollte der Engländer Starkey eine Seife aus Terpenthinöl und Kali dargestellt haben,

Darstellung des Terpenthinöls.

fettem Oel erhielten sie das flüchtige Oel aus mehreren Gewächsen, indem sie diese mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Oel, das Terpenthinöl, erhielten sie mittelst eines unvollkommnen Destillationsapparats. Dioskorides sagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωριζομένου τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίσταται δὲ τοῦτο καθάπερ ὀῤῥὸς γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἑψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον· καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἕψηται.* (Auch entsteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Wasserartige desselben [des Harzes] abgesondert wird; dieses schwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgesondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn sie von dem aufsteigenden Dunste durchnäßt ist, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geschieht, so lange das Harz kocht.) Dasselbe berichtet Plinius: E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.

Mit der Ausbildung der Destillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargestellt und besser bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeist, als aqua ardens bezeichnet. So wird in dem Liber ignium ad comburendos hostes, als dessen Verfasser Marcus Graecus in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angesehen wird, Folgendes gelehrt: Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa. Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeist ähnliche Substanz betrachtet; Libavius handelt in seiner Alchymia (1595) darüber in einem Zusatze zu dem Capitel von dem Weingeist, und statt des letzteren scheint man damals manchmal jenes Oel angewandt zu haben: Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus

---

welche er in der Vorrede zu seiner Pyrotechnie (1658) und einer anderen Schrift: Natures explication etc. (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorschriften zur Bereitung dieser Starkey'schen Seife vorgeschlagen; noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätherischen Oele überhaupt bilden besondere Seifen mit den Alkalien, und diese Verbindungen wurden damals savonules genannt, zum Unterschied von den eigentlichen, mittelst fetter Oele dargestellten, Seifen.

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Selten wurde auch damals diese brennbare Flüssigkeit als Oel bezeichnet (doch kommt diese Benennung schon bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert vor, dessen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl bestand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in seiner Expositio supra Nicolai antidotarium sagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), sondern meistens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei N. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieser Geist sei eigentlich une huile aetherée.

Terpenthinöl.

Andere ätherische Oele aus Pflanzen wurden seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull spricht in seinen Experimentis von der Destillation vieler Pflanzen mit Wasser, und giebt an, es gehe hier bei stärkerem Erhitzen ein Oel über; das bei der Destillation von Rosmarin übergehende solle man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Villanovanus in seinem Tractat de vinis. Sehr viele ätherische Oele wurden von Paracelsus' Anhängern bereitet, welche sich überhaupt bestrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirksamen Bestandtheil, die Quintessenz, darzustellen. Die Verfahrungsweise, aus Gewächsen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thierische Substanzen aus; das flüchtige Thieröl war schon im 16. Jahrhundert bekannt. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquuntur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosi. Auch spricht er von dem Hirschhornöl, und beruft sich dabei auf C. Geßner's Thesaurus Euonymi de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in seiner Pharmacopoea durch wiederholte Destillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in seinen Furnis

Darstellung des flüchtigen Thieröles.

Darstellung des flüchtigen Thieröls.

novis philosophicis (1648), das Hirschhornöl durch Destillation mit etwas Salzsäure von dem Empyreuma zu befreien. Besonders aber wurde dieses Oel durch die Anpreisungen bekannt, welche ihm Dippel in seiner Schrift de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc. (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieses Oel gewöhnlich als oleum animale Dippelii bezeichnet wurde. Dippel soll es anfänglich nur aus Hirschblut dargestellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thierischen Theilen bereitet werden könne.

Ansichten über den spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabilischen aetherischen Oele komme diesen nicht an und für sich zu, sondern es sei mit ihnen eine besondere Substanz verbunden, welche die Ursache des Geruches sei. Schon des Paracelsus Archidoxa enthalten die Andeutung, daß ein solcher besonderer Riechstoff existire, welchen jener Scheidekünstler primum ens der Gewächse nannte; besonders aber wurde die Annahme einer solchen besonderen Substanz durch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) ausgebildet. Dieser nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimischung eines höchst subtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als spiritus rector bezeichnet wurde; die verschiedenen ätherischen Oele seien nicht sowohl an und für sich verschieden, als vielmehr wegen der verschiedenen Eigenschaften des beigemischten spiritus rector. Die Existenz einer solchen Substanz wurde lange anerkannt; Macquer meinte (1778), dieselbe sei vielleicht im isolirten Zustande ein wahres Gas. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung arôme beigelegt, und Fourcroy widmete in seinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie (1794) ihrer Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Dasein zu zweifeln. Gren hatte sich indeß schon 1786 dagegen erklärt, in dem ätherischen Oele zwei nähere Bestandtheile — einen, der die Masse darstelle, und einen, der den Geruch verursache — anzunehmen; dasselbe suchte Fourcroy 1798 zu beweisen, dessen Ansicht, daß der Geruch der ätherischen Oele diesen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, später allgemein angenommen wurde.

Stearopten aus ätherischen Oelen.

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätherischen Oelen bei längerem Stehen sich manchmal ein krystallinischer Körper abscheidet. Kunkel erwähnt in seinem »Probierstein de acido et urinoso,

sale calido et frigido« (1685), in Thurneysser's Apotheke, die ihm der Kurfürst von Brandenburg geschenkt, habe sich vorgefunden, »ein Gläßlein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeschossen«. Crüger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt gestanden habe, sei fast gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert gewesen. — St. F. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1727 Untersuchungen über die wesentlichen Oele publicirte, sagte darin, man halte das Salz (den krystallisirten Körper), welches in den wesentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derselben sich absetze, für eine Art Kampher, aber es sei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Krystalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu sein schienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derselben Zeitschrift, die Bildung dieser Krystalle sei in England schon längere Zeit bekannt, und hier werden sie als sal volatile thymi benannt; sie seien nicht Kampher. Neumann vertheidigte seine Ansicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch später dabei (z. B. in seiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätherischen Oelen anschießende Stearopten als Kampher zu bezeichnen.

Stearopten aus ätherischen Oelen.

Künstlicher Kampher und künstlicher Moschus.

Den sogenannten künstlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlorwasserstoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpetersäure behandelt eine Masse bilde, welche nach Bisam rieche, berichtete Cl. J. Geoffroy in seiner Abhandlung über die Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernsteinöl bilde mit Salpetersäure ein stark nach Moschus riechendes Harz; es wurde dieses gewöhnlich als künstlicher Moschus bezeichnet.

Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren.

Wie Rouelle in seiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, spricht schon Glauber im 6. Theil seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1661) und in seiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpetersäure. Borrichius erwähnte dieser Erscheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Slare beschrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätherischer Oele mittelst rauchender Salpetersäure, die aus gleichen Theilen Salpeter

Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren.

und Vitriolöl destillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariser Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf diese Weise zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Sassafrasöl. Kunkel behauptete in seinem (um 1700) geschriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem ersteren Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariser Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelst Schwefelsäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weise, auch Borrichius habe sich der Schwefelsäure bedient); ersteres müsse aber dickflüssiges, bei der Destillation zuletzt übergehendes Oel sein, wenn der Versuch gelingen solle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätherischer Oele durch Salpetersäure. Mittelst der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Oel aus dem Guayakholze. Fr. Hoffmann beschrieb in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) mehrere schon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieser Schrift) angestellte Versuche, verschiedene ätherische Oele mit rauchender Salpetersäure zu entzünden. Cl. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele besonders leicht gelinge, wenn man Salpetersäure und Schwefelsäure zusetze. Die Versuche über diesen Gegenstand wurden noch weiter fortgesetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätherischen Oele durch Salpetersäure allein, oder durch eine Mischung von dieser und Vitriolsäure, genauer bestimmte, und zeigte, daß sich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele so entzünden lassen.

Farbestoffe.

Die ältesten Schriften der Israeliten und der Griechen erwähnen schon gefärbter Stoffe; durch besondere Zweige der Färberei waren einzelne Städte berühmt, wie z. B. Tyrus durch die Purpurfärberei. Von der Veränderung der Farbestoffe durch chemische Agentien scheinen die Alten besonders die Thatsache gekannt und genutzt zu haben, daß alkalische Substanzen dem rothen Farbestoff eine violette Schattirung giebt. So berichtet Plinius, wo er von der Purpurfärberei handelt, man setze dem Farbestoff (gefaulten) Urin zu. Zu demselben Zwecke wurde nitrum (kohlensaures Natron) angewandt; Plutarch, in der Schrift de oraculorum defectu, spricht von dem Zusatz von Nitrum bei dem Färben mittelst Coccus, und Plinius sagt: ad aliqua sordidum nitrum optimum est, tanquam ad inficiendas purpuras tincturasque omnes.

Farbestoffe; früheste Kenntnisse darüber.

Auch über die Verbindungen von Farbestoffen mit Erden und Metalloxyden, die Bereitung von Lackfarben und die Anwendung von Beizen, wußten die Alten Einiges. Von der Darstellung unvollkommener Lackfarben spricht Plinius. Purpurissum e creta argentaria werde dargestellt, indem man eine Erde, wohl einen sehr reinen Thon, mit Farbebrühe behandele, welche durch jene Erde begierig eingesaugt werde; Indigo werde verfälscht, indem man Selinusische Erde mit Indigo oder Siegelerde mit Waid färbe (vergl. unten bei Indigo); die Farbe, welche caeruleum genannt wurde, werde verfälscht durch eine Farbe, die aus Eretrischer Erde und Veilchensaft gemacht werde (fraus, viola arida decocta in aqua, succoque per linteum expresso in cretam Eretriam). Ebenso spricht Vitruvius von der Darstellung gefärbter Erde (fiunt purpurei colores infecta creta rubiae radice et hysgino). — In Aegypten scheint schon früher die Anwendung eigentlicher

Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Beizmittel und zwar so verschiedener, daß sie mit demselben Farbestoff verschiedene Farben gaben, bekannt gewesen zu sein; Plinius sagt: Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere, candida vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc quum fecere, non apparet in velis; sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, quum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest; ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit. — Was die Griechen *στυπτηρία*, die Römer alumen nannten (vergl. Seite 56 f.), scheint angewandt worden zu sein, die Wolle zu dem Färben vorzurichten; es deutet darauf hin der griechische Ausdruck *στύφειν ἔρια*, Wolle beizen, und Plinius' Aussage über das alumen und seine Nutzbarkeit zur Färberei: In Cypro candidum et nigrum, exigua coloris differentia, quum sit usus magna, quoniam inficiendis claro colore lanis, candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris, nigrum. Nach Isidorus, im 7. Jahrhundert, soll sogar der Namen alumen von der Anwendung der so bezeichneten Substanz zum Färben gegeben worden sein (alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis). In dem Mittelalter war der Gebrauch des Alauns, um die Farben auf Stoffe zu fixiren, allgemein bekannt. — Boyle spricht in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) von den Niederschlägen, welche Alaun und Potasche, oder Bleiessig, mit verschiedenen Farbestoffen hervorbringen. — Die Anwendung der Zinnsolution zu der Färberei wurde durch Drebbel im Anfange des 17. Jahrhunderts entdeckt. Alle Nachrichten stimmen darin überein, daß diese Entdeckung durch Zufall gemacht worden sei; Einige (so z. B. Fr. Hoffmann in der Vorrede zu seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum) geben an, Drebbel habe eine Farbebrühe aus Cochenille und Salpetersäure dargestellt, und den Zusatz von Zinnfeile versucht, um die Säure abzustumpfen; Andere (so z. B. Beckmann) berichten, Drebbel habe einen Cochenilleauszug mit Wasser gemacht, um Thermometer damit zu füllen, und mit diesem habe sich zufällig Königswasser gemischt, welches aus einem am Fenster stehenden Glase über das Zinn, womit die Scheiben vereinigt waren, ausgelaufen sei, und die kirschrothe Farbe in die scharlachrothe verwandelt.

Theoretische Ansichten über das Färben.

Zu der Erkenntniß, daß Farbestoffe mit der zu färbenden thierischen oder vegetabilischen Faser eine wirkliche Verbindung eingehen, gelangte man erst spät; lange glaubte man, die Farbetheilchen seien in den Zwischenräumen der gefärbten Substanzen nur mechanisch niedergeschlagen. Noch Hellot, welcher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1740 und 1741 zuerst allgemeinere theoretische Ansichten über den Färbeproceß aussprach, war dieser Ansicht. Nach ihm besteht das Färben der Wolle darin, daß ihre Oberfläche gereinigt, ihre Zwischenräume vergrößert, mit Farbestoff angefüllt und dann so zusammengezogen und verkleinert werden, daß die Farbetheilchen darin zurückgehalten werden; eine ächte Farbe wirke durch ihre adstringirende Kraft, indem sie die Fasern der Wolle um sich her zusammenziehe; der Nutzen der Alaunbeize beruhe auf der Bildung einer Lackfarbe, welche in den Zwischenräumen der Wolle niedergeschlagen werde; unächte Färbung könne verbessert werden durch Kochen des gefärbten Zeuges mit Alaun oder Weinstein, welche die Fasern des Zeuges zusammenziehen und die Farbetheilchen in die Zwischenräume der Wolle ganz eigentlich einkleben; endlich werden diese Farbetheilchen noch mehr befestigt durch die Zusammenziehung, welche die Poren der heiß gefärbten Wolle bei dem Abkühlen erleiden. — Daß das Färben nicht bloß auf einer mechanischen Einschließung von Farbetheilchen in die Zwischenräume der zu färbenden Substanz beruhe, suchte Macquer, welcher sich viel mit der Ausbildung der Färbekunst beschäftigte, namentlich 1778 in seinem Dictionnaire de chymie zu erweisen. Wenn man gleiche Gewichte Wolle und Seide mit derselben Menge Farbebrühe von Cochenille behandle, so werde die erstere viel gesättigter gefärbt als die letztere; dies könne nicht, wie es bis dahin geschehen sei, durch die Annahme erklärt werden, die Zwischenräume der Wolle seien größer, und nehmen daher auch gröbere Farbetheilchen auf, die der Seide aber so klein, daß sie nur die feinsten, also weniger, Farbetheilchen aufnehmen können, — denn die Farbebrühe werde durch die Seide noch mehr entfärbt, als durch die Wolle. Es müsse also noch eine andere Ursache hier mitwirken, als die Verschiedenheit in der Größe der Poren; es müsse eine chemische Anziehung zwischen der zu färbenden Substanz und dem Farbestoff stattfinden. Es wurde diese Ansicht bald allgemein angenommen. — Macquer unterschied auch die Farbestoffe in zwei Klassen, je nachdem sie unmittelbar sich mit dem Zeuge fest verbinden, oder je nachdem das letztere erst durch Beizen vorgerichtet werden muß; er betrachtete die ersteren als bestehend aus einem seifenartigen

Theoretische Ansichten über das Färben.

Extractivstoff und einem erdig-harzigen Bestandtheile (auf der Vereinigung des letzteren mit der Faser des Zeuges, auf der Zersetzung des ganzen Farbestoffs und der Vereinigung des seifenartigen extractiven Bestandtheils mit der Verbindung von Faser und erdig-harzigem Stoff beruhe es, daß solche Farben sogleich das Zeug dauerhaft färben), die letzteren als bloß bestehend aus seifenartigem Extractivstoffe (und bei der Anwendung dieser muß nach Macquer's Ansicht ein Beizmittel das verrichten, was bei den anderen der erdig-harzige Bestandtheil bewirkt). Bancroft, dessen Experimental researches, concerning the philosophy of permanent colours etc. 1794 zuerst erschienen, bezeichnete die Farbestoffe, je nachdem sie in eine dieser beiden Klassen gehören, mit den jetzt noch gebräuchlichen Benennungen substantive und adjective Pigmente.

Indigo.

Auf die Geschichte der einzelnen Farbestoffe ist hier nicht einzugehen; nur in Beziehung auf eine Substanz, welche in neuerer Zeit zu so vielen wichtigen Untersuchungen das Material geliefert hat, will ich hier Einiges über die früheren Kenntnisse und Ansichten mittheilen.

Der Indigo war den Alten bereits bekannt, dieses Farbematerial wurde vorzugsweise als Indisches, Indicum, bezeichnet, welches Beiwort indeß auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde, wie denn z. B. Indicum nigrum fein präparirte Kohle, indische Tusche, bezeichnete. — Von dem eigentlichen Indigo sprechen Dioskorides und Plinius. Der Erstere sagt: *Τοῦ δὲ λεγομένου ἰνδικοῦ τὸ μὲν αὐτομάτως γίνεται, οἱονεὶ ἔκβρασμα ὂν τῶν ἰνδικῶν καλάμων· τὸ δὲ βαφικόν ἐστιν ἐπανθισμὸς πορφυροῦς, ἐπαιωρούμενος τοῖς χαλκείοις, ὃν ἀποσύραντες ξηραίνουσιν οἱ τεχνῖται· ἄριστον δὲ ἡγητέον εἶναι τὸ κυανοειδές τε καὶ ἔγχυλον, λεῖον* (Von dem sogenannten Indigo entsteht eine Art von selbst, gleichsam wie ein Auswurf aus den indischen Rohren; eine andere Art, mit welcher gefärbt wird, ist ein purpurfarbiger Schaum, der oben in den Kesseln steht, und welchen die Künstler absondern und trocknen; für den besten wird der gehalten, welcher bläulich, und saftig und zart ist). Plinius berichtet: Ab hoc maxima auctoritas Indico. Ex India venit, arundinum spumae adhaerescente limo; quum teritur, nigrum; at in diluendo mixturam purpurae caeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officinis innatans cortinis, et est purpurae spuma. Qui adulterant, vero Indico tingunt stercora colum-

bina, aut cretam Selinusiam, vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpurae.

Indigo.

Der Indigo scheint damals, bei den Griechen und Römern wenigstens, weniger zum Färben, als in der Malerei und auch in der Medicin angewandt worden zu sein. Die arabischen Schriftsteller erwähnen des Indigo's als einer Medicin und als eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde sein Gebrauch in letzterer Beziehung in Europa seit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, wo man anfing, ihn auf dem Seewege von Ostindien zu beziehen. Die Einführung des Indigo's verdrängte in der Färberei den Gebrauch des Waids und verminderte den Gewinn, welchen viele Länder Europa's bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Frankreich 1598 und später noch öfter, und in Deutschland 1577 die Anwendung des Indigo's gesetzlich verboten wurde.

Später versuchte man, aus dem Waid die blaue Farbe im reineren Zustande darzustellen. Hellot schlug bereits in seiner Untersuchung über die Färbekunst vor, die Waidpflanze ebenso wie die Indigopflanze zu bearbeiten, um aus der ersteren eine ähnliche Farbe zu erhalten. Viele Versuche wurden hierüber angestellt; die Untersuchungen, aus welchen zuerst die Uebereinstimmung der blauen Farbe im Waid mit dem Indigo hervorging, führten Planer und Trommsdorff aus, und publicirten sie in den Schriften der Churmainzischen Akademie der Wissenschaften zu Erfurt für 1778 und 1779 (auch abgesondert als »Untersuchung der blauen Farbe im Waidkraut« 1780); an der Farbe aus dem Waid bemerkten sie zuerst die Sublimirbarkeit. Daß der gewöhnliche Indigo unverändert sublimirt werden könne, erwähnen bald darauf O'Brien in seiner Schrift: on calico-printing, u. A.

Daß die Zeuge aus der Indigoküpe mit grüner Farbe kommen und erst an der Luft blau werden, wurde auf sehr verschiedene Weise erklärt. Hellot meinte 1740, diese Farbenänderung beruhe auf dem Weggehen von flüchtigem Laugensalz; Macquer 1778, sie werde durch die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre hervorgebracht; Planer und Trommsdorff zu derselben Zeit, in der Farbe des Waids sei blauer Farbestoff neben einem gelben in Wasser löslichen und neben flüchtigem Alkali enthalten, welche zusammen eine grüne Farbe geben, aber an der Luft tropfe die gelbe Farbe ab, das Alkali verfliege und der blaue Farbestoff bleibe allein zurück. Daß der Indigo durch Sauerstoffentziehung löslich werde und die blaue Farbe verliere,

an der Luft aber sie durch Sauerstoffabsorption wieder erhalte, erkannten die ersten Antiphlogistiker, welche dem Färbeproceß ihre Aufmerksamkeit zuwandten; so z. B. Berthollet 1791.

Pikrinsalpetersäure.

Woulfe gab in den Philosophical Transactions für 1771 an, daß man durch Behandlung von Indigo mit Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit erhalte, welche Leinwand und Seide gelb färbe; ähnliche Beobachtungen machten in der nächsten Zeit noch mehrere Chemiker, so z. B. Quatremère Disjonval, welcher 1780 in den der Pariser Akademie vorgelegten Memoiren eine Untersuchung des Indigo's publicirte, und angab, daß Salpetersäure mit dieser Farbe eine Masse bilde, welche die Haut safrangelb färbe. Die Bildung eines eigenthümlichen, bitter und sauer schmeckenden Körpers bei dieser Operation erkannte J. M. Hausmann 1788. Dieselbe Substanz im krystallisirten Zustande erhielt Welter 1799 aus Seide mittelst Salpetersäure; er stellte das Kalisalz dar, und beobachtete, daß es in der Hitze wie Schießpulver verpufft. Jene Substanz wurde nach ihm häufig als Welter's Bitter bezeichnet. Liebig benannte sie 1827 als Kohlenstickstoffsäure, Berzelius als Pikrinsalpetersäure (πικρός, bitter), Dumas 1836 als Pikrinsäure.

Zucker; Stärkmehl.

Der Rohrzucker war den Alten bekannt, aber nur als eine seltenere und vorzugsweise zum Arzneigebrauch angewandte Substanz. Dioskorides sagt darüber, wo er vom Honig handelt: *Καλεῖται δέ τι καὶ σάκχαρον, εἶδος ὂν μέλιτος ἐν Ἰνδίᾳ καὶ τῇ εὐδαίμονι Ἀραβίᾳ πεπηγότος, εὑρισκόμενον ἐπὶ τῶν καλάμων, ὅμοιον τῇ συστάσει ἁλσὶ, καὶ θραυόμενον ὑπὲρ τοῖς ὀδοῦσι, καθάπερ οἱ ἅλες* (Einiger [Honig] wird auch Zucker genannt, eine Art geronnenen Honigs in Indien und dem glücklichen Arabien, an Rohren sich findend, in der Consistenz dem Salze ähnlich, und mit den Zähnen zerreiblich, wie Salz); Plinius: Saccharon et Arabia fert, sed laudatius India; est autem mel in arundinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplissimum nucis avellanae magnitudine, ad medicinae tantum usum. Einige haben geglaubt, es sei hier unter Saccharum verstanden, was sonst als Tabaschir bezeichnet wird (die größtentheils aus Kieselerde bestehenden Ablagerungen in den Bambusrohren), Andere haben diese Stellen auf Rohrzucker bezogen, was richtiger zu sein scheint, da Dioskorides der Auflöslichkeit der von ihm besprochenen Substanz in Wasser erwähnt. Die arabischen Aerzte und die nach ihrem Muster gebildeten abendländischen Mediciner erwähnen des Rohrzuckers in ähnlicher Weise. Im 12. Jahrhundert soll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden sein; gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madera und 1506 nach Westindien verpflanzt, und die Ausfuhr des Zuckers von hier aus ließ ihn in Europa verbreiteter werden. Libavius erwähnt in seiner Alchymia (1595) des sacchari crystallini, quod candi appellant, und empfahl, den Madera-

Rohrzucker.

Rohrzucker. Zucker mittelst Eiweiß zu reinigen; Angelus Sala im Anfange des 16. Jahrhunderts beschrieb in seiner Saccharologia die Reinigung durch Eiweiß und Kalkwasser.

Die Versuche, aus europäischen Gewächsen Zucker darzustellen, wurden durch Marggraf's Untersuchungen (in den Schriften der Berliner Akademie für 1747) über die Ausziehung von Zucker aus mehreren Wurzeln vorbereitet. Marggraf zeigte hier, daß der Zucker fertig gebildet in mehreren Wurzeln enthalten sei (früher hatte man, z. B. Glauber in den Anmerkungen zu dem Anhange zu seinen Furnis philosophicis. 1660, geglaubt, der Saft des Zuckerrohrs sei an und für sich nur eine honigartige Masse, welche erst durch chemische Behandlung in krystallisirbaren Zucker verändert werde). Er führte zur Ermittelung des Zuckergehalts die Methode ein, die zu untersuchende Substanz mit sehr starkem Weingeist in der Hitze zu behandeln, und auskrystallisiren zu lassen; den Zucker könne man auch so darstellen, daß man den ausgepreßten Saft sich absetzen lasse, koche, abschäume, mit Eiweiß und Ochsenblut reinige, zur Syrupsconsistenz abdampfe und krystallisiren lasse. So erhielt er krystallisirten Zucker aus mehreren Rübenarten, am meisten aus dem weißen Mangold. Marggraf's Entdeckung im Großen anzuwenden, versuchte zuerst Achard, von 1796 an; zu Cunern in Schlesien legte er eine Versuchsanstalt für die Bereitung des Runkelrübenzuckers an. Von 1799 an wurde in Deutschland über diesen Gegenstand viel experimentirt und mehr noch geschrieben; ernstlicher und im Großen wurde dieser Fabricationszweig erst betrieben, als er durch die Continentalsperre begünstigt wurde.

Lange Zeit wurde der Zucker für ein Salz gehalten, nach der Begriffsbestimmung, wie man sie früher dem letzteren Worte beilegte (vergl. Theil III, Seite 4 ff.); die Meisten hielten den Zucker für das wesentliche Salz des Zuckerrohrs, ebenso wie der Weinstein als das wesentliche Salz des Weinstocks, das Kleesalz als das wesentliche Salz des Sauerklee's u. s. w. betrachtet wurden. Die letzten Phlogistiker hielten den Zucker für einen dem Schwefel analog zusammengesetzten Körper; Zucker bestehe aus Säure (die man durch Einwirkung der Salpetersäure isoliren könne) und brennbarem Wesen. Lavoisier betrachtete den Zucker als ein vegetabilisches Oxyd (eine sauerstoffhaltige organische Verbindung, die nicht sauer ist), und bemühte sich bereits, seine quantitative Zusammensetzung zu ermitteln (vergl. Seite 256).

Milchzucker. Des Milchzuckers erwähnt zuerst Fabrizio Bartoletti (geboren 1586, Professor zu Bologna und Mantua, gestorben 1630) in seiner Encyclopaedia hermetico-dogmatica (1619): Molken sollen im Wasserbade abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und coagulirt (krystallisirt) werden. Bartoletti nannte diesen Körper manna oder nitrum seri lactis. Besonders bekannt wurde derselbe durch Ludovico Testi von Reggio (gestorben 1707), welcher ihn als eine sehr wirksame Arznei anpries; seine Relazione concernente il zuccaro di latte erschien 1698. In Rücksicht auf den Schriftsteller, welcher des Milchzuckers zuerst gedenkt, schlug Bergman vor, diesen galacticum Bartoleti zu nennen. Welche Ansichten man in der letzten Zeit des phlogistischen Systems über diesen Körper hatte, wurde Seite 357 besprochen.

Traubenzucker. Daß in süßen Früchten, im Honig u. a. sich ein zuckerartiger Stoff befindet, war schon im 17. Jahrhundert erkannt. Glauber spricht bereits (in den »Annotationibus über den Appendicem zu den Furnis novis philosophicis« 1660) von dem Absatz eines körnigen Zuckers in Rosinen, aus dem eingedickten Most, aus dem Honig, aus dem Safte von süßen Kirschen und Birnen; ähnlich Juncker in seinem Conspectus chemiae (1730) und mehrere Andere. Marggraf scheint 1747 den in den Rosinen enthaltenen Zucker nicht für eigentlichen Zucker gehalten zu haben, wenigstens bezeichnete er ihn nur als eine Art von Zucker. Lowitz zeigte 1792, daß aus dem durch Kohlen gereinigten Honigsyrup sich eine körnige Concretion absetze, welche aber nicht wie gemeiner Zucker zum Krystallisiren zu bringen sei, weshalb er sie als eine eigene Art von Zucker unterschied. Auf denselben Grund hin unterschied Proust 1802 den Zucker aus dem Moste von dem gemeinen Zucker.

Schleimzucker. Marggraf berichtete 1747, der eingedickte Birkensaft gebe etwas, was eher Manna als Zucker zu nennen sei. Lowitz fand 1792, in dem Honig sei neben dem in Körnern sich absetzenden Zucker noch ein anderer, nur schwer in trockne und feste Form zu bringender, Zucker enthalten. Vauquelin untersuchte 1799 den Birkensaft, fand ihn gährungsfähig, konnte ihn aber nicht zum Krystallisiren bringen, und schloß hieraus, der darin enthaltene Zucker sei von dem des Zuckerrohrs verschieden. Deyeux unterschied 1799 den Schleimzucker (le mucoso-sucré) von dem eigentlichen

Zucker, und gab als Kennzeichen des ersteren an, nur eine syrupartige, nicht aber eine krystallinische Consistenz annehmen zu können.

Nach diesen Vorarbeiten unterschied endlich Proust 1807 als verschiedene Zuckerarten den Rohrzucker, den Traubenzucker, mit welchem der körnige Zucker aus dem Honig übereinkomme, den Schleimzucker, und zeigte damals auch zuerst die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Stärkmehl.

Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelst Schwefelsäure entdeckte Kirchhoff 1811, die durch Kleber erfolgende derselbe 1814. — Das Stärkmehl selbst war bereits den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieses Mehl ohne einen Mühlstein bereitet wird (ἀ privativum, μύλος, Mühlstein); "Αμυλον ὠνόμασται διὰ τὸ χωρὶς μύλου κατασκευάζεσθαι (das Amylon ist benannt von der Zubereitung ohne Mühlstein), sagt Dioskorides, welcher über die Darstellung des Stärkemehls noch Folgendes berichtet. Das beste, welches aus Weizen bereitet werde, komme aus Kreta und Aegypten. Der Weizen werde mit Wasser übergossen, bis er aufgeweicht sei; dann werde er mit Wasser getreten und gerieben, die Kleie mit einem Siebe weggenommen, das Zurückbleibende durchgeseiht und schnell auf neuen Ziegelsteinen bei starker Sonnenhitze getrocknet, denn wenn es naß bleibe, werde es sauer. Plinius berichtet: Amylum ex tritico ac siligine, sed optimum e trimestri (fit). Inventio ejus Chio insulae debetur, et hodie laudatissimum inde est; appellatum ab eo, quod sine mola fiat. Proximum trimestri, quod e minime ponderoso tritico. Madescit dulci aqua ligneis vasis, ita ut integatur, quinquies in die mutata. Melius si et noctu, ita ut misceatur pariter. Emollitum prius quam acescat, linteo aut sportis saccatum tegulae infunditur illitae fermento (von diesem Zusatz sagt Dioskorides Nichts), atque ita in sole densatur. — Probatus autem laevore et levitate, atque ut recens sit. — Durch Beccari (dessen Untersuchung die Commentarii de Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia enthalten) wurde 1745 das Mehl in Stärkmehl und Kleber zerlegt.

Alkaloide.

In verschiedenen stark wirkenden vegetabilischen Substanzen hatte man schon früher einen eigenthümlichen Bestandtheil angenommen, welcher die Ursache der charakteristischen Wirkungen jener Substanzen sei. So wurde die betäubende Wirkung des Opiums bald einer darin enthaltenen kleberartigen Materie, bald einem narkotischen Extractivstoffe, bald einem flüchtigen Bestandtheile zugeschrieben; von dem letzteren glaubten Einige, er sei in dem Opium an ätherisches Oel, Andere, er sei an die harzigen Theile desselben gebunden. Keine dieser Ansichten ließ sich erweisen; bessere Resultate erhielt man bei der Untersuchung der Chinarinde. Fourcroy unterschied in dieser schon 1791 einen von dem gewöhnlichen abweichenden harzigen Extractivstoff, welchen Vauquelin 1806 bei seiner Untersuchung der verschiedenen Arten von Chinarinde noch reiner darstellte*). Gomes gab 1811 an, wenn man

Alkaloide.

---

*) Vauquelin bewies damals auch die Eigenthümlichkeit der Chinasäure. Das aus dem Chinaextracte sich absetzende Salz war schon längere Zeit unter dem Namen des wesentlichen Chinasalzes bekannt gewesen; der Graf de la Garaye, welcher in seiner Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et minéraux, par le moyen de l'eau pur (1745) angab, durch anhaltendes Reiben der Arzneistoffe mit Wasser erhalte man die kräftigsten Extracte, — hatte bereits dieses Salzes erwähnt, es aber jedenfalls nur sehr unrein erhalten. Hermbstädt gab 1785 an, es bestehe aus Kalkerde und einer vegetabilischen Säure, wahrscheinlich der Weinsteinsäure; Fr. Chr. Hofmann, Apotheker zu Leer, untersuchte es 1790 und fand die Säure von jeder anderen vegetabilischen verschieden; die Eigenthümlichkeit derselben behauptete auch Deschamps, Apotheker zu Lyon, 1798, aber erst durch Vauquelin's Arbeit wurden alle Zweifel an der Existenz einer besonderen Chinasäure beseitigt.

Chinasäure.

Alkaloide.

den geistigen Extract der China wiederholt mit Wasser auswasche, die rothe unauflösliche Substanz trenne, die wässerige Flüssigkeit abdampfe und diesen zweiten Extract mit Kalilösung behandle, so lasse diese einen Körper zurück, welcher in Alkohol löslich sei, und daraus durch Krystallisation oder durch Fällen mit Wasser reiner erhalten werden könne; diesen krystallisirbaren Körper nannte Gomes Cinchonin. Noch mehrere Chemiker arbeiteten über diese Substanz, aber keiner von ihnen erkannte die basischen Eigenschaften derselben; die Existenz der vegetabilischen Basen wurde erst durch Sertürner's Arbeiten über die Bestandtheile des Opiums erwiesen.

Mehrere Chemiker des 18. Jahrhunderts sprechen bereits von einem krystallisirbaren Salze, welches man aus dem Opium erhalten könne. Es ist nicht zu entscheiden, welcher Art dies Salz war, und ob es aus dem Opium oder den zu seiner Behandlung angewandten Substanzen stammte; ein Alkaloid war es wohl nicht, da es von Einigen als ein saures Salz bezeichnet wurde. Die Existenz eines salzartigen Körpers in dem Opium schien sich aber bei genaueren Untersuchungen nicht zu bestätigen; Bucholz, welcher diese Substanz 1802 bearbeitete, versuchte vergebens aus dem wässerigen Extract ein etwa darin befindliches Salz durch Krystallisation zu erhalten.

Derosne, Apotheker zu Paris, publicirte 1803 eine Untersuchung des Opiums; er beobachtete, daß der in der Kälte bereitete wässerige Extract des Opiums, bis zur Syrupdicke abgedampft, durch Zusatz von Wasser getrübt werde, und daß sich ein Niederschlag absondere, in welchem sich eine Menge kleiner Krystalle befinde; er erhielt diese reiner, indem er den Niederschlag in Weingeist auflöste und krystallisiren ließ. Er bemerkte, daß jener Extract durch Alkalien gefällt werde, und daß der Niederschlag einen krystallisirbaren, salzähnlichen Körper enthalte; er hielt diesen für identisch mit dem auf die vorhergehende Weise gewonnenen, nur enthalte er etwas von dem Alkali, womit man ihn niedergeschlagen habe, in eigenthümlicher Verbindung, und deshalb grüne seine Auflösung den Veilchensyrup, was der auf die andere Art erhaltene salzähnliche Körper nicht thue. Es gelang ihm aber nicht, dem durch Fällung erhaltenen Salze diesen Antheil Alkali zu entziehen, so daß es den Veilchensyrup nicht mehr grüne; und auch nicht, dem durch bloße Krystallisation dargestellten durch Auflösen in Säure und Fällen mit Alkali diese Eigenschaft zu ertheilen. Das Opiumsalz, auf welche Art es auch dargestellt war, fand er in Säuren leichtlöslich, und fällbar durch Alkalien; er

betrachtete aber dieses Salz nicht als eine Basis, sondern begnügte sich, die Ansicht widerlegt zu haben, daß ein saures Salz in dem Opium enthalten sei. Dieses Salz hielt er weiter für eine eigenthümliche Substanz, und für einen neuen näheren Pflanzenbestandtheil; er prüfte seine Wirkung auf Thiere, und fand, daß der Genuß einer kleinen Menge davon ebenso wirke, wie der einer größeren Quantität Opium.

Bald darauf, 1805, führte Sertürner*) eine Analyse des Opiums aus, welche 1806 veröffentlicht wurde. In dieser, ziemlich verworren dargestellten, Untersuchung lehrte er die Mohn- oder Opiumsäure (Meconsäure) als eine eigenthümliche vegetabilische Säure kennen, und als eine auszeichnende Eigenschaft derselben gab er an, daß sie Eisenoxydsalze röthe, ohne einen Niederschlag damit zu geben; er erhielt diese Säure, indem er den Opiumextract mit Ammoniak übersättigte, essigsaures Blei oder Barytwasser zusetzte, und den entstehenden Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegte. In dem Opium entdeckte er weiter einen krystallisirbaren Körper von eigenthümlicher Beschaffenheit, welcher mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen scheine; er sprach die Ansicht aus, dieser Körper sei in dem Opium an Mohnsäure gebunden, und er verursache die eigenthümlichen Wirkungen des Opiums; zum Unterschiede von dem hypothetisch angenommenen narkotischen Stoffe nannte er diesen Körper schlafmachenden Stoff (principium somniferum). Am Ende seines Aufsatzes versicherte Sertürner, erst nach Beendigung seiner Untersuchung erfahren zu haben, daß auch Derosne einen krystallisirbaren Körper in dem Opium aufgefunden habe; nach Einsicht in die Untersuchung des letzteren glaube er doch nicht, daß der schlafmachende Stoff seine den Alkalien ähnliche Eigenschaften der Beimischung der zur Scheidung angewandten Alkalien verdanke, sondern er betrachte diese Eigenschaften als charakteristisch für die Mischung jenes Stoffes selbst.

Diese Untersuchungen wurden in der nächsten Zeit nicht weiter ver-

*) Fr. Sertürner starb, 58 Jahre alt, 1841 als Apotheker zu Hameln. Von ihm erschienen: »Kurze Darstellung einiger Erfahrungen über Elementarattraction, mindermächtige Säuren und Alkalien, Weinsäuren, Opium u. s. w.« (1820); »Entdeckungen und Berichtigungen im Gebiete der Chemie und Physik, oder Grundlinien eines umfassenden Lehrgebäudes der Chemie« (auch unter dem Titel: »System der chemischen Physik«; 2 Thle., 1820 und 1822); »Annalen für das Universalsystem der Elemente« (1. bis 3. Band; 1826—1830), und andere, namentlich medicinische, Schriften.

Alkaloide.

folgt; die Aufmerksamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenständen zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganischen Alkalien, welche in der nächsten Zeit das Interesse vielfach in Anspruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Existenz einer organischen Verbindung, welche alkalische Eigenschaften besitzen solle, unbeachtet bleiben. Erst spät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieser Chemiker schon am Ende des Jahres 1804 der Pariser Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Wasser aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederschlag gebe, welcher aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirte, dem Alkohol die Eigenschaft mittheile, den Veilchensyrup zu grünen, sich in Säuren löse und durch Alkalien daraus wieder fällen lasse. Er bezeichnete diesen krystallinischen Körper als eine neue matière végéto-animale (stickstoffhaltige) toute particulière, ohne jedoch bestimmter ihre alkalischen Eigenschaften hervorzuheben. Er glaubte, dieser Körper sei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Barytsalz man aus dem wässerigen Extracte des Opiums, nachdem die vorerwähnte Substanz mittelst Kali, Natron oder Ammoniak ausgeschieden worden sei, durch Zusatz von Barytwasser erhalten könne; dieses Barytsalz zersetzte er mit Schwefelsäure, und erhielt so eine Auflösung einer vegetabilischen Säure, welche Eisenvitriollösung roth färbe; diese Säure bezeichnete er gewöhnlich als acide de l'opium, gab aber auch an, er sei geneigt zu glauben, sie sei vielleicht nur Aepfel- oder Essigsäure, welche durch eine Beimischung oder einen anderen Umstand modificirt sei.

Die allgemeinere Aufmerksamkeit auf die Existenz organischer Basen erregte erst eine Abhandlung Sertürner's »über das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure, als Hauptbestandtheile des Opiums«, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Wasser (oder besser, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Essigsäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphium, und reinigte es mittelst Alkohols; er bewies seine basischen Eigenschaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches sich zunächst dem Ammoniak anschließe. Er untersuchte auch die Meconsäure genauer, und gab an, man könne sie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entsteht, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Derosne erhaltenen krystallisirbaren Körper hielt er damals für basisch meconsaures Morphium. Letztere Ansicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Existenz

zweier verschiedener basischer Körper im Opium, von welchen der eine nach Sertürner als Morphium (wofür Gay-Lussac Morphin vorschlug), der andere als Narkotin bezeichnet wurde.

Alkaloide.

In den nächsten Jahren, nachdem diese Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auffindung von vegetabilischen Salzbasen. Ein Register über die Entdeckung aller hierhergehörigen Substanzen ist hier nicht zu geben; hervorzuheben sind hier nur die Verdienste, welche sich zu jener Zeit besonders Pelletier und Caventou um diesen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier untersuchte auch zuerst, gemeinschaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zusammensetzung einer größeren Anzahl von organischen Basen genauer.

Verbesserungen und Zusätze.

I. Theil.

Seite 35, Zeile 16 von unten, lies »Salmiak« statt »Alaun«.

Ebendaselbst, Zeile 14 von unten, lies »Alaun, ist« statt »Salmiak, ist sehr«.

Seite 56, Zeile 14 von oben, lies: »de investigatione perfectionis metallorum oder De investigatione magisterii«.

Seite 74, Zeile 5 von oben, lies: »wie das Compound of Alchymie oder Liber duodecim portarum«.

Zu Seite 175, Zeile 1—3 von unten: Es ist hier unrichtig angegeben, daß Kunkel die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Verdichtung von Feuermaterie zugeschrieben habe; er berichtet nur, daß dies seiner Zeit die fast allgemein herrschende Ansicht war (vergl. Theil III, Seite 125 f.).

Seite 176, Zeile 3 von unten, lies 1679 statt 1689.

Seite 193, Zeile 3 u. 4 von oben, lies »zuerst 1723« statt »erst nach des Verfassers Tode (1738)«.

Seite 199, Zeile 7 von unten, lies »die« statt »die Möglichkeit der«.

Seite 236, Zeile 21 von oben, setze zu: »— Das von Cavendish über seine Arbeiten geführte Tagebuch ist theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 publicirt.«

Seite 242, Zeile 20 von oben, lies »Wasserstoff« statt »Wasser«.

Seite 260, Zeile 17—19 von oben, lies »Er zeigte, daß bei der Reduction der edlen Metalle Feuerluft frei wird« statt »Er zeigte, daß — — — werden«.

Seite 269, Zeile 3 von unten, lies »genaueren« statt »genauen«.

Seite 336, Zeile 11 von oben, lies »quantitative« statt »qualitative«.

Zu Seite 347, Zeile 17 von oben. Es ist hier unrichtig angegeben, Klaproth habe das Aufschließen mittelst kohlensauren Baryts zuerst angegeben. Vergl. Theil IV, Seite 72 f.

Seite 355, Zeile 8—11 von oben, lies: »sein Manuel de l'essayeur erschien zuerst 1799, und wurde 1800 von Wolff in die deutsche Sprache übersetzt (Handbuch der Probirkunst) und von Klaproth mit Anmerkungen begleitet« statt »eine Anleitung — — — heraus«.

Seite 364, Zeile 3 von unten, setze zu: »Dalton starb 1844«.

Seite 382, Zeile 4 von unten, schalte ein: »1802 erschien von ihm A Syllabus of a course of lectures on Chemistry, delivered at the Royal-Institution of Great-Britain«.

Seite 401, Zeile 3 von unten, lies: »Pontin zu der Untersuchung des Ammoniumamalgams (1808)« statt »des Ammoniumamalgams (1808)«.
Seite 428, Zeile 9 von unten, lies »später« statt »jetzt«.

II. Theil.

Seite 12, Zeile 4 von unten, setze zu: »Als sein Todesjahr wird 1678 angegeben«.
Seite 28, nach Zeile 19 von oben, schalte ein:

Seit Welter's Empfehlung sind die Sicherheitsröhren in häufigerem Gebrauch, aber schon im 17. Jahrhundert kannte sie Glauber, und wandte sie wie ein Sicherheitsventil an. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten im fünften Theile folgende Stelle: »Es werden Stöpffel in die Phiolen geschliffen, darin man etwas figiren will, auf daß man solche nicht verlutiren darf, sondern nur den Stöpffel darein setzet, und ein bleyern Hütlein darauf hencket, wofern die spiritus durch übel Regierung des Fewers zu stark getrieben würden, das Glaß nicht zerspringe, sondern den Stöpffel etwas auffheben und Lufft schöpffen könne, weilen denn solcher mit einem bleyern Hütlein beschweret ist, alsobald wieder darauf sitzet, und die Phiol wieder geschlossen ist, und ist dieser Modus, die Phiolen zu stopffen, viel besser, als wann solches mit Kurck, Wachs, Schwefel oder anderen Dingen geschehen wäre; denn wenn ja übersehen wird, daß das Fewer zu starck gehet, gleichwohl das Glaß nicht brechen kann, sondern so offt der spiritus zu viel werden, der Stöpffel nur ein wenig ausläßt, und das Glaß gantz bleibet. Wiewol nun dieser modus besser als der bekandte ist, so ist doch noch ein besserer, die spiritus zu halten, und doch kein Glaß brechen kann. Nemlich dieser, daß man eine krumme gläserne Röhren machen lasse, nach beygesetzter Figur« (es ist eine ∫∩ förmige Rohre abgebildet, die auf eine Phiole paßt), »in welcher Bauch man ein oder zwei Loth Mercurii vivi leget, und setzet diese Sackröhren mit dem Mercurio auf die Phiol, darin die materi zu fixiren ist, und verlutire solche auf die Phiol, so kann die Phiol nimmermehr brechen.«

Zu Seite 44. Die Anwendung des Löthrohrs zu chemischen Zwecken geschah schon früher, als am angeführten Orte angegeben ist. Weniger gehört hierher, daß schon in dem Liber mutus (vergl. Theil II, Seite 224), welches in Mangets' (1702 erschienener) Bibliotheca chemica aufgenommen ist, über dessen Alter und Verfasser man aber nichts weiß, ein Alchemist abgebildet ist, welcher ein Glasgefäß mit dem Löthrohre zuschmilzt. Aber ich habe gefunden, daß schon Stahl sich des Lothrohrs ganz chemisch bediente; in seinem (1702 zuerst erschienenen) Specimen Becherianum beschreibt er das Verhalten des Antimonkalks und des Bleikalks, wenn sie auf einer Kohle mit einem tubulo caementatorio aurifabrorum (»Lothröhrichen« verdeutlicht er noch ausdrücklich) erhitzt und reducirt werden.

Zu Seite 49, Zeile 15 von unten, setze zu: »Th. v. Saussure starb 1845«.
Seite 52, Zeile 4 von oben und 10 von unten, setze »im IV. Theile« statt »im III. Theile«.

Seite 98, Zeile 11 von oben, schalte nach »Reflexionsgoniometers« ein »(1810)«.
Seite 100, Zeile 1 von unten, streiche von »wurde er etc.« bis »Jahre« Zeile 16 von unten der folgenden Seite.
Seite 126, Zeile 12 von unten, streiche weg »1639«.
Seite 172, Zeile 6 von unten, lies »alchemistische« statt »juristische«.
Seite 221, Zeile 1 von oben, lies 1670 statt 1750.
Seite 300, Zeile 2 von unten schalte hinter »vier« ein »auszugsweise«.
Zu Seite 362, Zeile 4 von oben. Metallfällungen sind schon vor Basilius' Zeit beobachtet worden. So kannte schon Theophrast die Fällung des Quecksilbers durch Kupfer (vergl. Theil IV, Seite 172).

III. Theil.

Seite 64, Zeile 4 von unten, lies »potissimum« statt »postissimum«.
Seite 92, Zeile 7 von unten, lies 1725 statt 1742.
Seite 94, Zeile 15 von oben schalte hinter ferrum ein: »Anhangsweise handelt er das Quecksilber bei dem Silber ab«.
Seite 96, Zeile 3 von oben, streiche weg »später gemachte«.
Seite 191, Zeile 7 von oben, lies »Sylvius'« statt »van Helmont's«.
Seite 270, Zeile 15 von oben, lies »zu wenig beachtet« statt »gar nicht mehr benutzt«.
Zu Seite 306, Zeile 9 bis 5 von unten. Schon Stahl erwähnt in dem Specimen Becherianum (1702), daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird.

R e g i s t e r.

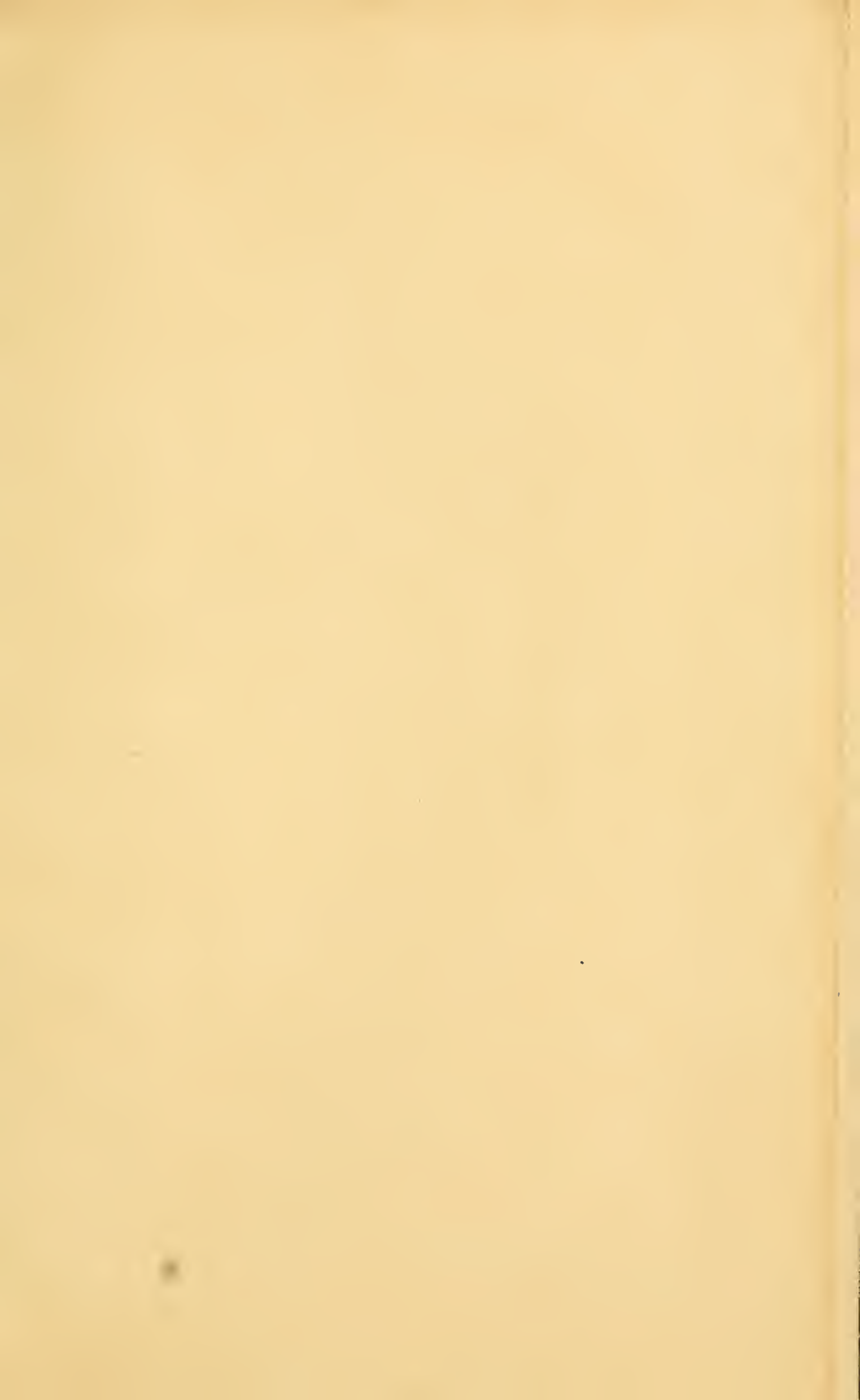


I. Namenregister.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo sich biographische und andere allgemeinere Notizen finden.

II. Sachregister.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo vorzugsweise und allgemeiner von einem Gegenstande gehandelt wird. Die Salze stehen unter dem Namen der Basis.







10912 **GMELIN (Johann Friedrich**; *Prof. Chem., Göttingen*) GESCHICHTE der CHEMIE [vom XII. bis zum Ende des XVIII. Jahrhunderts], 3 thick vols. 8vo. *sewn*, *uncut* (SCARCE), £1. 15*s*
Göttingen, 1797-9

'Gmelin's *Geschichte* is one of the recognised books of reference for the older chemistry. It is not, however, really a history, but a collection of materials towards a history. It is a great enumeration of dates and authors and titles, of mining statistics and of the discovery of substances, etc.'—*Ferguson's Bibliotheca Chemica.*

'Seine *Geschichte der Chemie*, ein Beweis seines Fleisses und seiner Gelehrsamkeit, dem die jetzige Literatur nichts aehnliches an die Seite zu setzen hat, und durch welche alle späteren Darstellungen dieses Gegenstandes sehr erleichtert wurden.'—*H. Kopp.*

10913 ——— Ueber die NEUERE [*sic*] ENTDECKUNGEN in der LEHRE von der LUFT, und deren Anwendung auf Arzneikunst, 8vo. *sewn*, 6*s*
Berlin, 1784

IN-



